

**Carolina Ferreira de Matos**

**Materiais nanocompósitos multifuncionais  
formados entre nanotubos de carbono e látices  
poliméricos**

Dissertação apresentada como  
requisito parcial à obtenção do  
grau de Mestre em Química,  
Programa de Pós-Graduação em  
Química, Departamento de  
Química, Universidade Federal  
do Paraná.

Orientador: Prof. Aldo José Gorgatti Zarbin

Co-orientador: Prof. Fernando Galembeck

Curitiba

2011

**Aos meus pais e minha  
irmã, dedico.**

## AGRADECIMENTOS

A Deus e Nossa Senhora das Graças, por todas as oportunidades e benções recebidas.

Ao Professor Aldo J. G. Zarbin pela orientação, amizade, confiança, enorme paciência e também pelas “excelentes” oportunidades científicas e culturais proporcionadas.

Ao professor Fernando Galembeck, pela valiosa co-orientação, pelo exemplo de cientista e pelas oportunidades de aprendizado.

Ao Prof. Dr. Fernando Wypych e à Prof. Dra. Izabel C. Riegel, por terem participado da banca do Exame de Qualificação;

À Prof. Dra. Glauro G. Silva (DQ-UFMG) e à Prof. Dra. Izabel C. Riegel, por terem participado da avaliação final deste trabalho como membros da banca examinadora.

À Maria do Carmo, pela amizade, pela simpatia e pelos treinamentos no AFM e no EMIC, sem deixar de repassar todo seu conhecimento.

À Dra. Márcia M. Rippel pelo treinamento no micro-tomógrafo de raios X, pela ajuda nas etapas iniciais no preparo dos nanocompósitos e pelas preciosas discussões científicas.

Ao Dr. Carlos Leite pela ajuda na aquisição das lindas imagens de microscopias eletrônicas de transmissão e varredura, que compõem esta dissertação.

Ao Msc. Rodrigo Palmer pelos inúmeros espectros Raman.

Ao Centro de Microscopia Eletrônica da UFPR pelas imagens de varredura dos nanotubos de carbono.

A todos os funcionários do corpo técnico-administrativo e professores do Departamento de Química da UFPR;

Aos técnicos do IQ-Unicamp, Ana e Marcus pela ajuda nos aspectos práticos de laboratório e, Lea e Felipe pelo auxílio com equipamentos.

Aos amigos da família GQM, Edson, Elias, Adir, Hiany, Sérgio, Rodrigo, Samantha, Eryza, Eduardo, Marcela e todos que passaram pelo grupo nesses anos, pela amizade, incansáveis discussões científicas e inúmeros momentos de alegria.

Aos amigos do grupo do IQ-Unicamp, Leandra, Lucimara, Camila, Thiago, Juliana, Márcia, Telma, Elizângela, Melissa, Shah, Thiago, Yara, Kelly, Helisson e Rafael pela amizade, discussões científicas e momentos únicos de alegria durante minha estada em Campinas.

Aos amigos do LABQAM, pelo ótimo ambiente de trabalho, amizade e ajuda neste trabalho; em especial aos amigos do GQA (minha primeira casa no LABQAM).

Aos amigos de Curitiba, Araucária e Campinas pelo suporte, paciência e todos os momentos compartilhados.

Aos meus pais pelo amor, apoio (emocional e financeiro) e palavras de incentivo desde sempre. E à minha irmã pelo carinho e incentivo em todos os momentos.

Ao CNPq, ao programa PROCAD- CAPES, à Rede Nacional de Nanotubos de Carbono e ao INCT-Nanocarbono pelo apoio financeiro.

A todos que direta ou indiretamente contribuíram para a realização deste trabalho.

# ÍNDICE

<b>AGRADECIMENTOS .....</b>	<b>ii</b>
<b>LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS .....</b>	<b>vi</b>
<b>ÍNDICE DE FIGURAS .....</b>	<b>viii</b>
<b>ÍNDICE DE TABELAS .....</b>	<b>xiv</b>
<b>RESUMO.....</b>	<b>xv</b>
<b>ABSTRACT .....</b>	<b>xvi</b>
<b>1 INTRODUÇÃO .....</b>	<b>1</b>
<b>1.1 Nanotubos de Carbono .....</b>	<b>1</b>
<i>1.1.1 Propriedades e aplicações .....</i>	<i>4</i>
<i>1.1.2 Tratamento e purificação de nanotubos de carbono .....</i>	<i>8</i>
<b>1.2 Nanocompósitos polímero/NTCs .....</b>	<b>10</b>
<i>1.2.1 Propriedades mecânicas .....</i>	<i>12</i>
<i>1.2.2 Propriedades elétricas .....</i>	<i>13</i>
<i>1.2.3 Propriedades térmicas .....</i>	<i>14</i>
<b>1.3 Látices .....</b>	<b>15</b>
<i>1.3.1 Látex de borracha natural .....</i>	<i>16</i>
<i>1.3.2 Nanocompósitos de NTCs e látices .....</i>	<i>17</i>
<b>2 OBJETIVOS .....</b>	<b>19</b>
<b>3 EXPERIMENTAL .....</b>	<b>20</b>
<b>3.1 Nanotubos de carbono: Síntese, purificação e dispersão. ....</b>	<b>20</b>
<i>...3.1.1 Tratamento químico, purificação e funcionalização dos nanotubos de carbono. ....</i>	<i>20</i>
3.1.2 Caracterização das dispersões aquosas de NTCs .....	21
<b>3.2 Preparação dos nanocompósitos.....</b>	<b>22</b>
3.2.1 Látex de borracha natural .....	22
3.2.2 Látex comercial- poli (estireno co-acrilato de butila) .....	22
3.2.3 Dispersões de nanotubos de carbono usadas no preparo dos nanocompósitos ...	22
<b>3.3 Preparo dos nanocompósitos .....</b>	<b>23</b>
<b>3.4 Ensaio de sorção .....</b>	<b>25</b>
<b>3.5 Técnicas de Caracterização.....</b>	<b>25</b>
3.5.1 Difractometria de raios X (DRX).....	25

3.5.2 Espectroscopia Raman .....	26
3.5.3 Espectroscopia no infravermelho – FTIR .....	26
3.5.4 Análises termogravimétricas .....	26
3.5.5 Microscopia eletrônica de transmissão .....	26
3.5.6 Microscopia eletrônica de varredura .....	27
3.5.7 Microscopia de força atômica .....	28
3.5.8 Microtomografia de Raios-X .....	28
3.5.9 Medidas de resistividade elétrica por técnica das quatro pontas.....	29
3.5.10 Ensaio de tração.....	29
<b>4 RESULTADOS E DISCUSSÃO .....</b>	<b>30</b>
<b>4.1 Tratamentos químicos, purificação e funcionalização dos nanotubos de carbono .....</b>	<b>30</b>
4.1.1 Estabilidades das dispersões coloidais aquosas de nanotubos de carbono submetidos a diferentes tratamentos químicos.....	36
<b>4.2 Nanocompósitos .....</b>	<b>40</b>
4.2.1 Preparo dos Nanocompósitos: Otimização de processo.....	40
4.2.2 Nanocompósitos com Látex de Borracha Natural: Caracterização estrutural....	43
4.2.3 Nanocompósitos com Látex de Borracha Natural: Caracterização espectroscópica.....	58
4.2.4 Propriedades dos nanocompósitos de borracha natural.....	61
4.2.5 Ensaio de sorção .....	75
4.2.5 <i>Nanocompósitos com o látex poli(estireno co-acilato de butila): Caracterização estrutural .....</i>	<i>78</i>
4.2.6 Nanocompósitos com o látex poli (estireno co-acilato de butila): Caracterizações espectroscópicas.....	81
<b>4.2.7 Propriedades dos nanocompósitos baseados em poli(estireno co-acrilato de butila) .....</b>	<b>85</b>
<b>5 CONCLUSÕES.....</b>	<b>91</b>
<b>6 ETAPAS FUTURAS .....</b>	<b>93</b>
<b>7 REFERÊNCIAS .....</b>	<b>94</b>

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

°C = graus Celsius

A = ampère

Å = angstrons

AFM=microscopia de força atômica

ATR = refletância total atenuada

BN = borracha natural

CC =imagem de campo claro

cm = centímetro

cm<sup>-1</sup> = número de onda

d = distância interplanar

DRX = difração de raios X

DTG= derivada da curva obtida na análise termogravimétrica

DWCNTs = Double-Walled Carbon Nanotubes (nanotubos de carbono de camada dupla)

EDS= microscopia eletrônica de varredura associada à espectroscopia de energia dispersiva de raios X

EELS microscopia eletrônica de transmissão associada à espectroscopia de perda de energia

FITR= Infravermelho por transformada de Fourier

g = grama

L = litro

m = metro

MET = microscopia eletrônica de transmissão

MFM microscopia de força magnética

mg = miligrama

mL = mililitro

mm= milímetro

MMMA metil metacrilato de metila

MWCNTs = Multi-Walled Carbon Nanotubes (nanotubos de carbono de camadas múltiplas)

nm = nanômetro

NRA= nanocompósitos preparados com borracha natural e nanotubos de carbono submetidos ao tratamento ácido

NRA= nanocompósitos preparados com borracha natural e nanotubos de carbono *pristine*

NTCs = nanotubos de carbono

PVC Policloreto de vinila

S= siemens

SA= poli(estireno *co*-acrilato de butila)

SAA= nanocompósitos preparados com poli(estireno *co*-acrilato de butila) e nanotubos de carbono submetidos ao tratamento ácido

SAA= nanocompósitos preparados com poli(estireno *co*-acrilato de butila) e nanotubos de carbono *pristine*

SDS = dodecil sulfato de sódio

SEM=microscopia eletrônica de varredura

SWCNTs = Single-Walled Carbon Nanotubes (nanotubos de carbono de camada única)

T = temperatura

TEM=microscopia eletrônica de transmissão

TGA= análise termogravimétrica

u.a. = unidades arbitrárias

$\theta$  = ângulo

$\mu\text{m}$  = micrômetro



## ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1: Representação esquemática de estruturas de diferentes formas de carbono elementar: (a) diamante; (b) carbono desordenado (amorfo); (c) grafeno; (d) grafite (e) fulereno C <sub>60</sub> ; (f) nanotubo de carbono de parede simples. ....	1
Figura 2: Diversas formas de arranjo de uma folha de grafeno para formar os nanotubos de carbono, o grafite, ou o fulereno <sup>[4]</sup> . ....	2
Figura 3: Representação esquemática: (a) SWCNT e (b) MWCNT. ....	3
Figura 4: (a) Possíveis orientações de nanotubos de carbono <i>zigzag</i> , <i>chiral</i> e <i>armchair</i> (no caso, representadas estruturas de única camada) obtidas a partir do enrolamento de uma folha de grafeno; (b) diagrama de densidade de estados eletrônicos calculado (nível de Fermi centrado em 0 eV) para nanotubos de carbono do tipo <i>armchair</i> e <i>zigzag</i> que apresentam, respectivamente, propriedade metálica e semicondutora. ....	5
Figura 5: Representações esquemáticas das resistências (a) à tensão e (b) à torção de um NTC; (c) gráfico teórico de tensão vs. deformação obtido de um (d) SWCNT estirado até sua ruptura. ....	6
Figura 6: Estrutura do poli(cis-1,4-isopreno). ....	16
Figura 7: Esquema empregado na síntese CVD dos NTC. ....	20
Figura 8: Estrutura do poli (estireno <i>co</i> -acrilato de butila) ....	22
Figura 9: Estrutura do dodecil sulfato de sódio- SDS ....	23
Figura 10: Fluxograma geral usado na preparação dos nanocompósitos de látices e nanotubos de carbono. ....	23
Figura 11: Imagens de MET em (a) campo claro e (b) EELS de ferro (azul) dos NTCs <i>pristine</i> (escala 200 nm). ....	30
Figura 12: Difratomogramas de raios X das amostras de NTC (a) <i>pristine</i> ; (b) submetida ao tratamento com peróxido de hidrogênio e (c) submetida tratamento ácido. ....	31

Figura 13: Espectros Raman das amostras de NTC pristine e submetidas aos tratamentos oxidativos com peróxido (NTC-H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ) e com mistura de ácidos (NTC-HNO <sub>3</sub> /H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ). À direita destaque da região espectral entre 1100 e 1800 cm <sup>-1</sup> . .....	33
Figura 14: Curvas de TGA/DTG para as amostras de NTCs <i>pristine</i> e submetidas aos diferentes tratamentos químicos com ácido e peróxido. ....	34
Figura 15: Imagens de MEV dos nanotubos de carbono <i>pristine</i> (a,b), tratados com a mistura de H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> e HNO <sub>3</sub> (c,d) e com H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (e,f).....	36
Figura 16: Espectro de absorção UV-Vis de dispersões de NTC <i>pristine</i> com SDS. ....	37
Figura 17: Evolução da estabilidade das dispersões coloidais de NTCs em função do tempo. ....	39
Figura 18: Imagem do filme 0,1NRP preparado com: (a) proporção H <sub>2</sub> O: látex de 0,5:1, agitação de 1h e secagem a 50°C por 48h; (b) proporção H <sub>2</sub> O: látex de 2:1, agitação 1h e secagem a 50°C por 24h; (c) proporção H <sub>2</sub> O: látex de 1:1, agitação de 3h e secagem a 70°C; (d) proporção H <sub>2</sub> O: látex de 1:1, agitação de 3h e secagem a 50°C. ....	42
Figura 19: Imagens de microscopia óptica de dois filmes 0,1 NRP preparados com diferentes tempos de agitação magnética (a) 1h e (b) 3h. ....	43
Figura 20: Fotografias da borracha natural pura e de filmes nanocompósitos.....	44
Figura 21: Microtomografia de seções transversais de: (a) laminado de amostras NRA, (b) laminado de amostras NRP, contendo 1, 5 e 10% de NTC em massa. Regiões com maior densidade de NTC estão representadas na região escuras nas imagens (NR - filme puro de borracha natural). Filmes com 0,5 mm de espessura.....	44
Figura 22: Imagem panorâmica de MEV da secção de corte transversal do nanocompósito 1,0NRP. ....	46
Figura 23: Imagens de MEV do nanocompósito contendo 1,0 NRP: (I) Região “7”; (II) região demarcada em azul na imagem I; (III) Detalhe da região marcada em vermelho na imagem I, mostrando um cristal de CaSO <sub>4</sub> e (IV) região demarcada em verde na imagem I, evidenciando a presença de NTC fragmentados e pequenos cristais de CaSO <sub>4</sub> . ....	47

Figura 24: Imagens de MEV em diferentes pontos varridos da amostra ao longo do corte transversal representado mostrado na imagem panorâmica (Figura 22). .....	48
Figura 25: Imagens de MEV das regiões de borda da área seccionada transversalmente do nanocompósito 1,0NRP mostradas na imagem panorâmica da Figura 25. (a, b) borda da superfície que secou em contato com o substrato e (c, d) borda da superfície que secou em contato com o ar (escala 5µm).....	49
Figura 26: Imagem de MEV da região “e” mostrada na imagem panorâmica (Fig.22) da amostra 1,0NRP exposta pelo pré-corte realizado com uma lamina bisturi à temperatura ambiente (escala 5µm).....	50
Figura 27: Imagem de MEV e espectros pontuais de EDS da amostra 1,0 NRP (30 kV). .	51
Figura 28: Imagem de campo claro e mapas elementares de carbono, oxigênio, enxofre e ferro da amostra 1,0NRP. Escala 100 nm.....	52
Figura 29: Imagens de AFM nos modos topografia (a) e contraste de fase (d) da superfície fraturada em N <sub>2</sub> líquido da amostra 2,0NRP (b) destaque da região mostrada em (a); (c) visão tridimensional da imagem mostrada em (b); (e) destaque da região mostrada em (d); (f) destaque da região mostrada em (e). .....	53
Figura 30: Imagem de MEV panorâmica da secção de corte transversal do nanocompósito 1,0 NRA.....	54
Figura 31: Imagens de MEV de diferentes pontos da secção de corte transversal do nanocompósito 1,0 NRA. ....	55
Figura 32: Imagem de MEV panorâmica da secção de corte transversal do nanocompósito 1,0 NRA.....	56
Figura 33: Imagem de MEV e espectros pontuais de EDS da amostra 1,0 NRA. ....	56
Figura 34: Imagens de AFM nos modos topografia (a,b) e contraste de fase (d,e,f) da superfície fraturada em N <sub>2</sub> líquido da amostra 1,0 NRA; (c) perfil topográfico da linha A-B (mostrado na Figura b) ;(f) destaque da região de interface polímero/NTC. ....	57

Figura 35: Espectros Raman ( $800$ a $3200\text{ cm}^{-1}$ ) da borracha natural, nanocompósitos (a) tipo NRP, juntamente com o dos nanotubos de carbono <i>pristine</i> e (b) tipo NRA e dos nanotubos de carbono submetidos ao tratamento ácido. ....	58
Figura 36: Espectros Raman ( $1500$ a $1700\text{ cm}^{-1}$ ) da borracha natural, nanocompósitos (a) tipo NRP, juntamente com o dos nanotubos de carbono <i>pristine</i> e (b) tipo NRA e dos nanotubos de carbono submetidos ao tratamento ácido .....	60
Figura 37: Espectros de FTIR-ATR da borracha natural e dos nanocompósitos tipo (a) NRA; (b) NRP. ....	60
Figura 38: Curvas de TGA/DTG da (b) Borracha Natural e dos nanocompósitos (c) 5 NRA; (d) 10 NRA; (e) 5 NRP; (f) 10 NRP coletadas em atmosfera de ar sintético. ....	62
Figura 39: Efeito do aumento da concentração de nanotubos na resistividade elétrica dos nanocompósitos de borracha natural. ....	65
Figura 40: (a) Imagem de microscopia óptica de um corte transversal do filme 5 NRP mostrando as regiões (1, 2 e 3) cujas resistividades elétricas foram medidas e (b) gráfico correlacionando a variação do logaritmo da resistividade elétrica nas regiões mostrados em "a" ao longo do perfil transversal da amostra, e os valores médio obtido através da medida convencional (verde) mostrada na figura anterior e medida no perfil transversal (azul). ....	66
Figura 41: Curvas de tensão-deformação obtidas nos ensaios mecânicos para as amostras NRP e NRA. ....	67
Figura 42: Evolução do módulo de Young (a), da tensão na ruptura (b) e da deformação máxima (c) e em função da concentração de NTCs nos nanocompósitos com BN. ....	69
Figura 43: Comparações de algumas propriedades mecânicas entre a BN e os diferentes nanocompósitos: (a) Tensões em elongações de 100% para os nanocompósitos NRP; (b) de 100% para os nanocompósitos NRA; (c) de 200% para os nanocompósitos NRP; (d) de 200% para os nanocompósitos NRA; (e) de 500% para os nanocompósitos NRP; (f) de 500% para os nanocompósitos NRA; (g) no momento da ruptura para os nanocompósitos NRP e (h) no momento da ruptura para os nanocompósitos NRA. ....	72

Figura 44: Imagens de AFM da amostra 10NRP (a) topografia (b,c,d) força magnética. Destaque para a presença de aglomerados magnéticos (c) e destaque para a presença de fios magnéticos (d). .....	73
Figura 45: Fotografia dos nanocompósitos 5 NRP de (5cm×5cm×0,5mm) e 10 NRA (1cm×3cm×0,5mm) atraídos por um magneto. ....	74
Figura 46: (a) Curvas de sorção de xileno na borracha natural e nos nanocompósitos 1NRP, 5NRP e 10NRP e (b) Gráfico mostrando a relação do ganho de massa, após 60 minutos, em função do teor de NTC na amostras. ....	75
Figura 47: Ensaio de sorção nanocompósito 10 NRP e borracha natural (a) no início e (b) após 60 minutos de experimento. ....	76
Figura 48: Alongamento das amostras durante a sorção de xileno em função do tempo (a) borracha natural pura; (b) 1NRP; (c) 5NRP e (d) 10NRP.....	77
Figura 49: Fotografias do poli (estireno co-acrilato de butila) puro e de filmes nanocompósitos. ....	79
Figura 50: Microtomografia de seções transversais de: (a) laminado de amostras SAA, (b) laminado de amostras SAP, contendo 1, 5 e 10% de NTC em massa. Regiões com maior densidade de NTC estão representadas na região escuras nas imagens (SA - filme puro de poli (estireno <i>co</i> -acilato de butila)). Filmes com $\approx 0,5$ mm de espessura. ....	79
Figura 51: Imagens de AFM nos modos topografia (a) e contraste de fase (b,c) da superfície fraturada em N <sub>2</sub> líquido da amostra 2SAP.....	80
Figura 52: Imagens de AFM nos modos topografia (a) e contraste de fase (b) da superfície fraturada em N <sub>2</sub> líquido da amostra 7 SAA;.(c) perfil topográfico de diferentes regiões (mostradas em “a”). ....	81
Figura 53: Espectros Raman do poli(estireno co-acrilato de butila), dos NTCs, e dos nanocompósitos do tipo (a) SAP e (b) SAA. Faixa espectral de 800 a 3200 cm <sup>-1</sup> .....	82
Figura 54: Espectros Raman do poli(estireno co-acrilato de butila), dos nanocompósitos do tipo (a) SAP juntamente com o dos NTCs pristine e (b) SAA juntamente com o dos NTCs submetidos ao tratamento ácido. Faixa espectral de 1500 a 1700 cm <sup>-1</sup> .....	83

Figura 55: (I) Espectros de FTIR-ATR do poli-estireno co-acrilato de butila (a); dos nanocompósitos 1SAA (b), 2SAA (c), 5SAA (d), 7SAA (e) e 10SAA (f); (II) Detalhe de $1575-1545\text{ cm}^{-1}$ (III) Detalhe de $1200-700\text{ cm}^{-1}$ ; (IV) Detalhe de $1320-1200\text{ cm}^{-1}$ .....	84
Figura 56: Efeito do aumento da concentração de nanotubos na resistividade elétrica dos nanocompósitos de poli (estireno co-acrilato de butila).....	86
Figura 57: Correlação entre as potenciais aplicações de materiais poliméricos a base de carbono, de acordo com sua resistividade elétrica, e sua relação com os nanocompósitos desenvolvidos nesse trabalho.....	87
Figura 58: Curvas de tensão-deformação obtidas nos ensaios mecânicos para as amostras SAP e SAA.....	88
Figura 59: Evolução do módulo de Young (a), da tensão na ruptura (b) e da deformação máxima (c) e em função da concentração de NTCs nos nanocompósitos com SA.....	89
Figura 60: Fotografia dos nanocompósitos 5SAP de $(2\text{cm}\times 2\text{cm}\times 0,5\text{mm})$ e 10SAA $(2\text{cm}\times 2\text{cm}\times 0,5\text{mm})$ atraídos por um magneto. ....	90

## ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1: Possibilidades de Aplicações com base nas propriedades dos nanotubos. <sup>[34-35]</sup> ...	8
Tabela 2: Condições de preparo das amostras de nanocompósitos borracha natural .....	24
Tabela 3: Condições de preparo das amostras de nanocompósitos de poli(estireno co-acrilato de butila) .....	24
Tabela 4: Atribuição dos picos presentes nos difratogramas das amostras de nanotubos carbono. ....	32
Tabela 5: Dados extraídos dos espectros Raman da Figura 13. ....	33
Tabela 6: Teor de NTCs efetivamente dispersos em água. ....	38
Tabela 7: Atribuições tentativas das bandas identificadas nos espectros Raman observadas nas amostras de nanocompósitos de borracha natural. <sup>[138]</sup> .....	59
Tabela 8: Frequências e atribuições tentativas das bandas identificadas nos espectros de FTIR para grupos funcionais observados nas amostras. ....	61
Tabela 9: Faixas de temperatura de perda de massa, as porcentagens de perda de massa e de resíduos determinados a partir dos termogramas.....	63
Tabela 10: Módulo, alongamento máximo e tensão na ruptura da borracha pura e de nanocompósitos. ....	68
Tabela 11: Dados de propriedades mecânicas de borrachas e nanocompósitos descrito na literatura.....	70
Tabela 12: Atribuições tentativas das bandas identificadas nos espectros Raman observadas nos nanocompósitos de poli(estireno co-acrilato de butila). <sup>[156]</sup> .....	83
Tabela 13: Módulo, alongamento máximo e tensão na ruptura do poli(estireno co-acrilato de butila) e dos nanocompósitos.....	88

## RESUMO

O presente trabalho descreve a preparação, caracterização e estudo de propriedades de materiais nanocompósitos multifuncionais formados por látices poliméricos (borracha natural e poli(estireno *co*-acrilato de butila)) e nanotubos de carbono (NTCs) preenchidos por espécies de ferro. No preparo dos nanocompósitos foram utilizadas dispersões aquosas partindo-se de NTCs com o tensoativo dodecil sulfato de sódio e NTCs previamente submetidos a um tratamento ácido (mistura de  $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{HNO}_3$ ). Várias amostras foram preparadas contendo diferentes quantidades de NTCs (0,01-10% m.m<sup>-1</sup>). Os nanocompósitos foram caracterizados por micro-tomografia de raios X, microscopias eletrônicas de transmissão (MET) e varredura (MEV), microscopias de força atômica (AFM) e magnética (MFM), espectroscopias Raman e Infravermelho. As propriedades térmicas, elétricas e mecânicas foram avaliadas respectivamente por TGA, medidas de resistividade pelo método de quatro pontas e ensaios tensão-deformação. Observou-se que a estruturação dos nanocompósitos preparados, principalmente os de borracha natural, está fortemente associada à concentração de NTCs adicionada, não havendo diferenças significativas ligadas ao tipo de modificação superficial a qual o nanotubo foi submetido. Por meio de imagens de AFM evidenciou-se uma boa adesão entre os NTCs e as matrizes poliméricas estudadas. A incorporação dos NTCs não alterou estruturalmente os polímeros. Graças à formação de redes de NTCs interconectados no interior da matriz, propriedades elétricas nos nanocompósitos tiveram incrementos bastantes significativos comparados aos polímeros puros. A formação de redes de nanotubos também é responsável pela maior resistência à sorção de solventes apresentada pelos nanocompósitos de borracha natural frente ao polímero puro. Foram observadas melhoras significativas nas propriedades mecânicas dos polímeros após a introdução dos nanotubos de carbono. Imagens de MFM confirmaram a natureza magnética dos nanocompósitos, propiciada graças à presença de espécies magnéticas no interior dos nanotubos utilizados, adicionando uma propriedade inédita para este tipo de material.



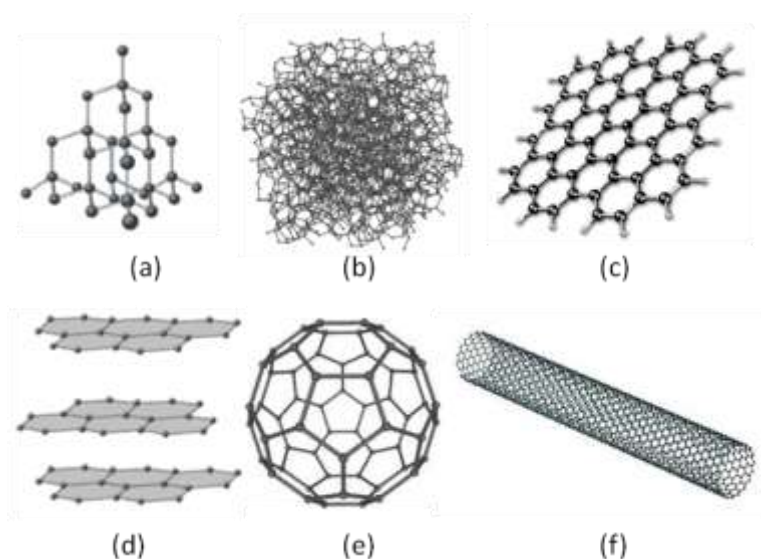
## ABSTRACT

This work describes the synthesis, characterization and study of properties of multifunctional nanocomposite materials obtained by two different polymeric latexes ((poly(styrene-co-butyl acrylate) and natural rubber) and carbon nanotubes (CNTs). The CNTs used in this work have their cavities filled by magnetic species, mainly iron and iron oxide. In order to prepare stable aqueous dispersions of CNTs, two different approaches have been employed: 1) mixture of the surfactant sodium dodecyl sulfate (SDS); 2) previous treatment of the CNTs with a mixture of nitric and sulfuric acid solution. Several nanocomposite samples were prepared containing different amount of CNTs (from 0.01 to 10 wt%). The nanocomposites have been characterized by X-ray micro-tomography, transmission and scanning electron microscopy, atomic and magnetic force microscopy, Raman and infrared spectroscopy. The thermal, electrical and mechanical properties have been evaluated by thermogravimetric analysis, resistivity measurements (four-points) and stress-strain tests. The obtained data demonstrated that the amount of CNTs affect the structure of the nanocomposites. A good adhesion between the CNTs and polymer matrices was revealed by AFM images. Raman and infrared spectroscopy revealed that the incorporation of CNTs didn't change the polymers structures. The occurrence of networks of CNTs in the polymeric matrices provided significant increases in electrical properties and in the resistance to solvent sorption of the nanocomposites, in comparison to the unfilled polymer. The mechanical properties of the polymers were improved in both classes of nanocomposites. Images obtained by magnetic force microscopy confirmed the magnetic nature of the nanocomposites.

# 1 INTRODUÇÃO

## 1.1 Nanotubos de Carbono

O carbono é um dos elementos mais abundantes existentes na natureza (aproximadamente 0,2% em massa) e pode ser encontrado em diversas formas alotrópicas estáveis (Figura 1), que variam do diamante, o carbono amorfo, grafite, nanotubo de carbono, fulereno e o grafeno.<sup>[1]</sup>

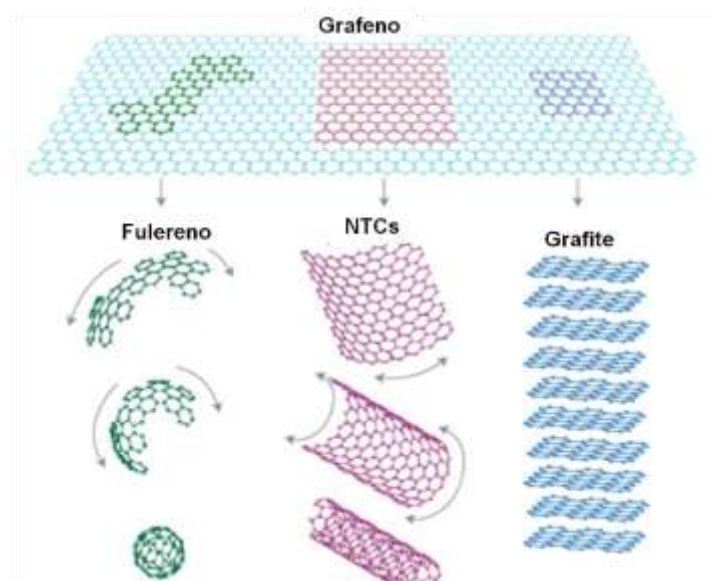


**Figura 1:** Representação esquemática de estruturas de diferentes formas de carbono elementar: (a) diamante; (b) carbono desordenado (amorfo); (c) grafeno; (d) grafite (e) fulereno  $C_{60}$ ; (f) nanotubo de carbono de parede simples.

No diamante (Fig.1a), os átomos de carbono estão covalentemente ligados a outros quatro átomos de carbono formando um tetraedro regular, com distância interatômica de 1,54 Å, apresentando hibridização  $sp^3$ . O carbono amorfo é um tipo de carbono desordenado (Fig. 1b), podendo apresentar alguma ordem cristalina a curta distância. É caracterizado pela mistura de carbonos tipo  $sp^3$  e  $sp^2$ , contendo ligações incompletas.<sup>[2]</sup> Historicamente, o termo carbono "amorfo" foi usado para descrever materiais carbonosos encontrados na fuligem e no carvão que não poderiam ser categorizados como diamante ou grafite.

O grafeno (Fig.1c) é o nome dado a uma folha bidimensional formada por hexágonos de átomos de carbono com hibridização  $sp^2$ , gerando uma espécie de colméia.<sup>[3]</sup>

Como mostrado na Figura 2, sua rede estendida é o bloco básico de construção de outros alótropos importantes, como o grafite, o fulereno e os nanotubos de carbono.



**Figura 2:** Diversas formas de arranjo de uma folha de grafeno para formar os nanotubos de carbono, o grafite, ou o fulereno<sup>[4]</sup>.

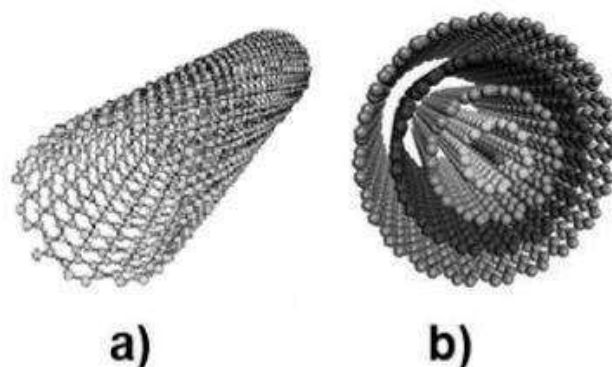
A estrutura cristalina do grafite (Fig. 1b) é formada pelo empilhamento de camadas de grafeno, onde os átomos de carbono são ligados covalentemente, distanciando-se uns dos outros por 1,42 Å. A distância interplanar é de 3,35 Å e as interações existentes são do tipo van der Waals.

Através do enrolamento de folhas de grafeno é possível a obtenção de outros dois alótropos: os fulerenos e os nanotubos de carbono. Os fulerenos, descritos pela primeira vez em 1985 por Kroto *et. al.*,<sup>[5]</sup> são moléculas altamente estáveis constituídas por átomos de carbono com hibridização  $sp^2$ , onde a forma mais estável é o  $C_{60}$ . A estabilidade dos fulerenos ( $C_{60}$ ) está associada à sua estrutura simétrica que consiste de um icosaedro regular truncado, onde os átomos de carbono estão distribuídos em pentágonos e hexágonos, formando uma espécie de bola de futebol, conforme mostrado na Figura 1e.<sup>[1, 6]</sup>

Descritos inicialmente em 1991,<sup>[7]</sup> os nanotubos de carbono (NTCs) apresentam propriedades químicas e físicas excepcionais, derivadas da combinação de sua morfologia, estrutura e tamanho. A estrutura básica de um nanotubo de carbono pode ser representada esquematicamente pelo enrolamento de forma cilíndrica e concêntrica de uma folha de grafeno, de modo a apresentar diâmetro nanométrico e comprimento na ordem de micrômetros ou centímetros. Os NTCs são considerados materiais unidimensionais (1D)

modelo, devido à sua alta razão de aspecto (relação comprimento/diâmetro). Do ponto de vista estrutural os NTCs podem ser divididos em duas classes:

- nanotubos de carbono de camada única ou simples (*SWCNTs- single-walled carbon nanotubes*), formados pelo enrolamento de uma única folha de grafeno (Figura 3a);
- nanotubos de carbono de camadas múltiplas (*MWCNTs- multi-walled carbon nanotubes*), formados pelo enrolamento de duas ou mais camadas concêntricas de grafeno (Figura 3b).



**Figura 3:** Representação esquemática: (a) SWCNT e (b) MWCNT.

Existem várias técnicas para produção de NTCs todas elas apresentam vantagens e desvantagens. Dentre as mais utilizadas podemos citar: arco elétrico,<sup>[8-9]</sup> ablação por laser<sup>[10-11]</sup> e deposição química de vapor (CVD- *chemical vapor deposition*).<sup>[12-14]</sup> O método do arco elétrico consiste em se aplicar uma alta corrente elétrica (normalmente 100 A), através de dois eletrodos de grafite de altíssima pureza sob atmosfera de hélio ou argônio, fazendo com que o grafite vaporize e re-condense no cátodo. Para a produção de nanotubos de carbono de parede simples os eletrodos de grafite são dopados com átomos de um metal usado como catalisador, geralmente Ni, Co. A amostra resultante contém além dos nanotubos, fulerenos, materiais de carbono amorfo e partículas de catalisador. Variações da técnica de arco elétrico foram desenvolvidas para a síntese específica de nanotubos de carbono de parede simples e duplas (DWCNTs).<sup>[15]</sup>

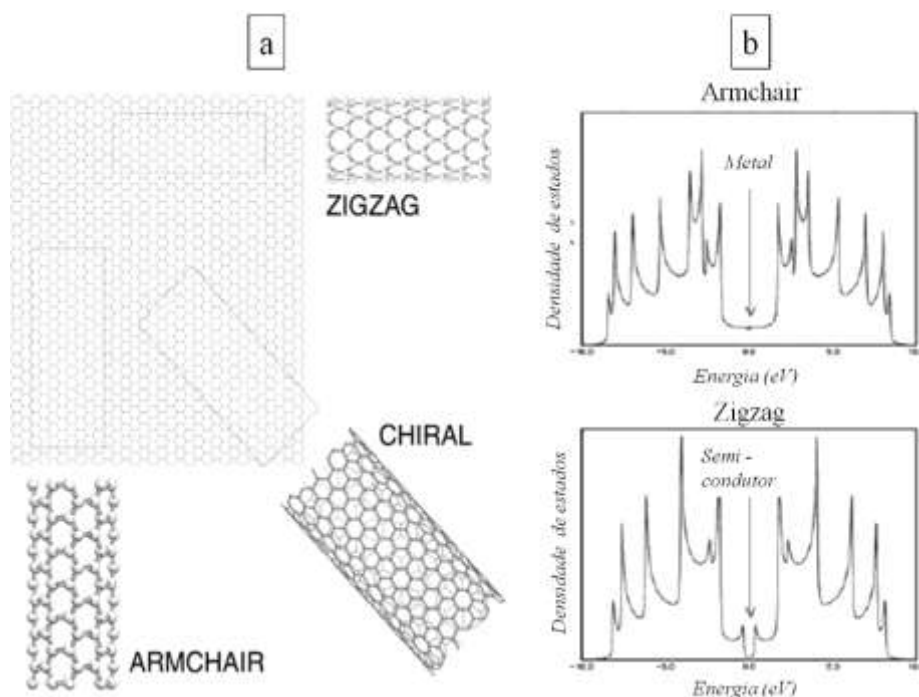
Na ablação a laser, um laser de alta potência vaporiza um alvo de grafite sob fluxo de argônio em temperaturas perto de 1200 °C. O fluxo de gás arrasta os átomos de carbono sublimados da região de alta temperatura até um coletor de cobre resfriado, fazendo com que estes átomos condensem na forma de NTCs. Através desse método é possível produzir MWCNTs com a utilização de grafite puro ou SWCNTs com a adição de catalisadores metálicos no alvo de grafite, similar ao método do arco elétrico.<sup>[6]</sup>

O método CVD consiste na pirólise de uma fonte de carbono como o monóxido de carbono, hidrocarbonetos gasosos (acetileno, etileno, metano) ou hidrocarbonetos líquidos, sobre catalisadores metálicos suportados em sílica, alumina ou zeólitas, a temperaturas entre 500 e 1000 °C. O catalisador consiste em partículas nanométricas de um único metal (Fe, Co ou Ni), mistura de metais ou ainda de metalocenos (que são usados como precursor de carbono e catalisador ao mesmo tempo).<sup>[6]</sup>

De uma forma geral os métodos físicos de arco elétrico e ablação por laser são capazes de fornecer NTCs de alta qualidade, ou seja, com uma alta cristalinidade, especificidade de tipo, e ainda tubos com diâmetro e quiralidade controlados. Embora apresente todas essas vantagens a utilização dessas técnicas demanda um alto custo e gera apenas pequenas quantidades de NTCs.<sup>[6, 16]</sup> Nesse sentido o método de deposição química de vapor representa a única forma economicamente viável de produção de NTCs em larga escala. Estima-se que atualmente o montante total de NTCs produzido, principalmente por CVD, em todo o mundo ultrapassa 1000 toneladas ao ano, sendo que deste montante mais de 98% é de nanotubos de carbono de camada múltiplas.<sup>[17]</sup>

### ***1.1.1 Propriedades e aplicações***

Os nanotubos de carbono apresentam propriedades químicas e físicas distintas, comprovadas tanto experimentalmente quanto previstas teoricamente, levando a diversos trabalhos não somente visando sua aplicação tecnológica como também sendo objeto de estudo em ciência básica.<sup>[16]</sup> Teoricamente, é possível construir um tubo de carbono com átomos hibridizados na forma  $sp^2$  a partir do enrolamento de uma camada de grafeno, obtendo-se arranjos quirais e não-quirais. A quiralidade do tubo está relacionada com o modo como os hexágonos de carbono estão arranjos ao longo do eixo do tubo. Uma folha de grafeno pode ser enrolada de várias maneiras para formar um nanotubo de parede simples. A ação de enrolamento quebra a simetria do sistema planar e impõe uma direção distinta no que diz respeito à estrutura hexagonal, a direção axial. Devido a este fato, os NTCs podem assumir ou não uma densidade de estados não-nula no nível de Fermi (isto é, pode ser metálico ou semicondutor), acarretando em propriedades óticas e de transporte elétrico que são dependentes do tipo de orientação (quiralidade dos nanotubos) e do tamanho da folha de grafeno, como mostra a Figura 4.<sup>[18-20]</sup>



**Figura 4:** (a) Possíveis orientações de nanotubos de carbono *zigzag*, *chiral* e *armchair* (no caso, representadas estruturas de única camada) obtidas a partir do enrolamento de uma folha de grafeno; (b) diagrama de densidade de estados eletrônicos calculado (nível de Fermi centrado em 0 eV) para nanotubos de carbono do tipo *armchair* e *zigzag* que apresentam, respectivamente, propriedade metálica e semicondutora.<sup>[21]</sup>

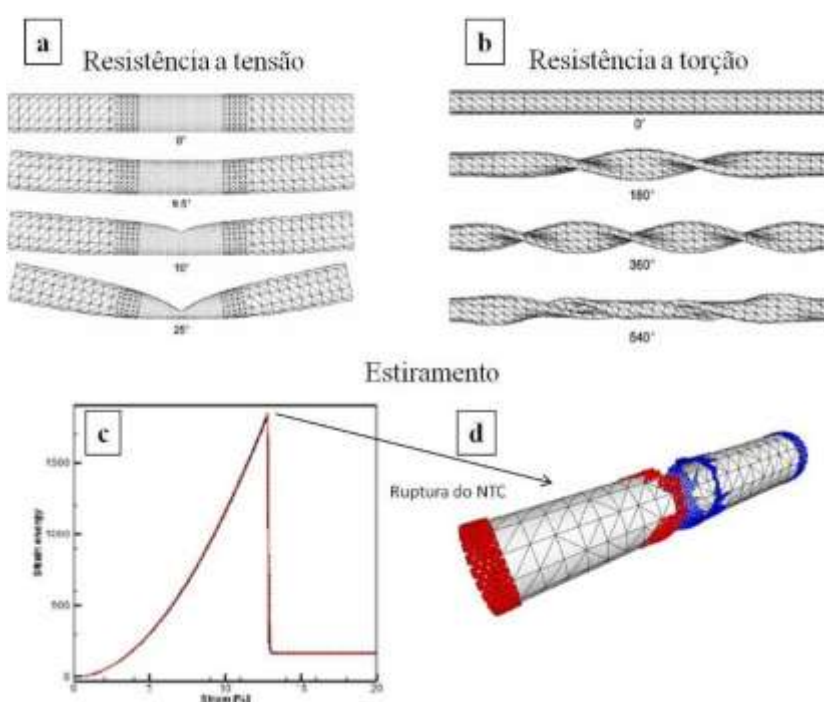
Os SWCNT metálicos apresentam o típico comportamento balístico (como o observado no grafeno), os semicondutores apresentam valores de *band-gap* inversamente proporcionais ao diâmetro do tubo, variando de  $\approx 1,8$  eV para tubos de diâmetro muito pequeno até 0,18 eV para o SWNT com o maior e mais estável diâmetro possível.<sup>[21-22]</sup>

Os MWCNTs possuem características elétricas entre metal e semicondutor, apresentando comportamentos anômalos, possivelmente devido ao acoplamento de inúmeras camadas que o compõem, quiralidades e variedade de dimensões. NTCs de múltiplas camadas possuem condutividades fortemente variáveis de acordo com a forma em que estão dispostas. Nanotubos isolados possuem condutividades de 10000 a 30000 S.cm<sup>-1</sup>, enquanto filmes finos possuem condutividades de 10-1000 S.cm<sup>-1</sup>.<sup>[6]</sup> Apesar de significantes, estes baixos valores se devem a fracas forças de interação existentes entre os NTC.<sup>[23-24]</sup>

Quanto às propriedades mecânicas, é sabido que a ligação química C-C sp<sup>2</sup> em uma camada de grafeno é a ligação mais forte conhecida na natureza.<sup>[25]</sup> Isso faz com que os NTCs sejam considerados um dos materiais mais duros já sintetizados. Os módulos de

Young<sup>#</sup> de ambos, MWCNTs e SWCNTs, foram calculados e também obtidos a partir de dados experimentais. Os resultados mostraram valores significativamente altos, para os SWCNTs, o módulo de Young encontra-se entre 640 GPa e 1TPa, e a resistência a tração entre 150-180 GPa, enquanto que para os MWCNTs esse módulo varia de 0,27 a 0,95 TPa e a resistência à tração de 11 a 63 GPa. Um aspecto interessante é que quando MWCNTs são submetidos a elevadas tensões (puxados nas extremidades), somente a última camada tende a romper, deslizando sobre as camadas mais internas.

Os NTCs podem ainda ser tensionados e torcidos repetidamente, apresentando flexões completamente reversíveis até ângulos superiores a 110°, apesar da formação de complexas formas de torção.<sup>[26]</sup> Além de poderem ser estirados (até 10% do seu comprimento) em grandes deformações, sem que danos estruturais significativos sejam causados (Figura 5), indicando que sua estrutura é notavelmente flexível e elástica.



**Figura 5:** Representações esquemáticas das resistências (a) à tensão e (b) à torção de um NTC; (c) gráfico teórico de tensão vs. deformação obtido de um (d) SWCNT estirado até sua ruptura.

As elevadas propriedades mecânicas encontradas nos NTCs estão diretamente relacionadas a uma alta razão de aspecto, uma baixa fração de defeitos estruturais e ainda às condições de crescimento e manuseio da amostra de NTCs.<sup>[27]</sup> Inúmeros estudos demonstram que graças às suas incríveis propriedades mecânicas, os NTCs apresentam um

<sup>#</sup>O módulo de Young (ou módulo de elasticidade) é um parâmetro mecânico que proporciona uma medida da rigidez de um material sólido. É a resposta de um material quando submetido a uma força em uma direção em relação a sua deformação nesta mesma direção.

grande potencial como material de preenchimento em compósitos, visando o desenvolvimento de materiais super resistentes.

Além das suas excepcionais propriedades mecânicas e elétricas, os NTCs possuem estabilidade térmica até 2800°C no vácuo, além de altíssima condutividade térmica, podendo atingir valores superiores a  $3000 \text{ W.K}^{-1}.\text{m}^{-1}$  à temperatura ambiente. Estes valores correspondem a nanotubos isolados. Em uma comparação entre as propriedades teóricas de SWCNTs e MWCNTs, Liu *et. al.*<sup>[28]</sup> apresentaram valores de condutividade térmica para os SWCNTs e MWCNTs de  $2400 \text{ W.K}^{-1}.\text{m}^{-1}$  e  $1400 \text{ W.K}^{-1}.\text{m}^{-1}$ , respectivamente. A mais baixa condutividade térmica do MWCNT foi atribuída a dois fatores: (i) a suposição de que o transporte térmico é realizado essencialmente pela parede exterior, e (ii) a ocorrência de um processo relacionado a transferência de fônons inter-tubos. A alta condutividade térmica dos NTCs é comparável àquela obtida para o grafite e o diamante, que juntos representam os materiais com maior condutividade térmica conhecida.<sup>[29]</sup>

Devido a este conjunto de propriedades únicas, nanotubos de carbono possuem um grande número de possibilidades de aplicações tecnológicas, como por exemplo, em dispositivos eletrônicos e óptico-eletrônicos, em sensores, em aplicações médicas e farmacêuticas, em diodos, em transistores, em tubos de raios catódicos, em displays de emissão de campo, em células solares, em supercapacitores, em eletrodos em baterias de íon  $\text{Li}^+$ , como armazenadores de hidrogênio para células combustíveis, em dispositivos fotovoltaicos, em compósitos, etc.<sup>[12, 24, 30-33]</sup>

Algumas das aplicações listadas anteriormente correspondem a uma pequena fração de todas as possibilidades de aplicação de NTCs, algumas já em produtos comerciais, muitas em fase de estudo e muitas também ainda em fase de perspectivas. Estas considerações atestam de forma inequívoca a grande versatilidade destes materiais, e sua importância estratégica. A Tabela 1 mostra algumas possibilidades de aplicações dos nanotubos de carbono com base nas suas propriedades.



**Tabela 1:** Possibilidades de Aplicações com base nas propriedades dos nanotubos. <sup>[34-35]</sup>

Projeção	Aplicações em grande escala	Aplicações específicas
<i>Atuais</i>	Aditivos de eletrodo em baterias Compósitos (Materiais esportivos) Compósitos (Descarga eletrostática)	Pontas de sonda de varredura Aplicações médicas (cateteres)
<i>Dentro de 10 anos</i>	Baterias e Supercapacitores Compósitos multifuncionais Eletrodos para células a combustível (suporte para catalisador) Filmes condutores transparentes Dispositivos emissores de campo Corantes a base de NTC para impressão	Canhão de elétrons Fontes de raios X Sistemas de testes com base em arranjos de sondas Contato de conjunto de NTC Sensores a base de NTC Dispositivo de memória eletromecânica Sistemas de gerenciamento térmico
<i>Além de 10 anos</i>	Cabos de transmissão a base de NTC Compósitos estruturais (indústria automobilística e aeroespacial) Dispositivos Fotovoltaicos	Nanoeletrônica Biosensores Membranas de filtração/separação Sistema de entrega de drogas

### ***1.1.2 Tratamento e purificação de nanotubos de carbono***

Como discutido anteriormente os nanotubos de carbono apresentam excelentes propriedades físicas e químicas, com uma ampla gama de aplicações potenciais. No entanto, apenas algumas dessas propriedades e aplicações têm sido exploradas. Em grande parte, esta situação é atribuída às dificuldades na obtenção de nanotubos de carbono com um alto grau de pureza.

Devido às características de alguns métodos de síntese de NTCs, as amostras resultantes normalmente apresentam, além dos próprios nanotubos, impurezas como outras formas de carbono (grafite, carbono amorfo, fulerenos, nano-estruturas de carbono, etc.) e partículas metálicas do catalisador. Para muitas aplicações, estas impurezas são indesejadas, e diferentes tratamentos químicos são geralmente realizados para removê-la.<sup>[36]</sup> No entanto, é conveniente lembrar que para uma série de aplicações essas "impurezas" não atrapalham, e muitas vezes até melhoram o processo.

Nesse contexto, progressos consideráveis na purificação das amostras contendo NTCs têm sido reportados, envolvendo uma série de métodos de purificação, desde oxidação química<sup>[37-40]</sup> e separação física,<sup>[41-42]</sup> até combinações de produtos químicos e

técnicas físicas desenvolvidos para a obtenção de nanotubos de carbono com a pureza desejada.

O método de purificação mais comum e amplamente utilizado é baseado em um tratamento oxidativo (visando remover as espécies de carbono diferentes de nanotubos) seguido de tratamento ácido (que remove as partículas de catalisador remanescente da síntese). O carbono amorfo é relativamente fácil de ser eliminado por causa de sua alta densidade de defeitos, que lhe permite ser oxidado em condições suaves. O problema mais complicado é remover as demais formas de carbono, como partículas de grafite e nanopoliedros, que têm uma taxa de oxidação similar à dos NTCs, especialmente no caso dos SWCNTs.<sup>[37-38, 43-47]</sup>

As partículas de metal presentes muitas vezes se encontram encapsuladas por camadas de carbono (principalmente por carbono desordenado e/ou conchas de grafite), o que dificulta a sua remoção.<sup>[36]</sup> Vale ressaltar que essas impurezas apresentam ainda grandes distribuições de tamanho, diferentes tipos de defeitos e curvaturas, fatores que dificultam o desenvolvimento de um método unificado e de alta eficiência para purificação desse tipo de material.

Estes tratamentos, entretanto, devem ser realizados com bastante cuidado, pois podem acarretar perdas ou modificações estruturais bruscas nos nanotubos de carbono. Além disso, as melhores condições para se realizar o tratamento químico pós-síntese são variáveis e características para cada tipo de amostra (SWCNT ou MWCNT, método de preparação, tipo de impureza e catalisador, etc.), o que acarreta na necessidade de estudos sistemáticos para diferentes tipos de amostras.

Tratamentos químicos, principalmente com ácidos e peróxido de hidrogênio, também são corriqueiramente utilizados visando a criação de grupos funcionais na superfície dos nanotubos, possibilitando futuras modificações/funcionalizações nos mesmos.<sup>[48]</sup> Muitas dessas modificações são realizadas tendo em vista a obtenção de boas e estáveis dispersões de nanotubos nos mais diferentes solventes, pré-requisitos básicos em uma série de aplicações envolvendo NTCs. Além das modificações químicas, outro método bastante utilizado na obtenção de dispersões é a adição de um terceiro componente à solução contendo os NTCs, tais como surfactantes, polímeros, proteínas, entre outros, capazes de estabilizar a dispersão por meio de repulsões eletrostáticas das moléculas adsorvidas nos NTC. Contudo, devido a estas repulsões, o contato elétrico entre os NTC pode ser afetado, influenciando a condutividade final no material no qual os nanotubos estão incorporados.<sup>[49]</sup>

## 1.2 Nanocompósitos polímero/NTCs

Compósitos são materiais multifásicos cujas propriedades diferem daquelas de seus componentes individuais apresentando um forte caráter sinérgico. Quando um compósito é formado com ao menos um de seus componentes em escala nanométrica, este passa a ser referido por nanocompósito.

Devido à sua estrutura nanométrica, essa classe de materiais pode apresentar propriedades únicas, diferentes dos compósitos convencionais e dos seus constituintes. Dessa forma a síntese e estudo das propriedades de nanocompósitos é uma área que tem perspectivas fascinantes no campo das ciências dos materiais, gerando novas tecnologias e oportunidades de negócios.

Na busca por novos materiais com propriedades superiores, nanopartículas com as mais diversas morfologias têm sido empregadas como cargas de preenchimento em nanocompósitos poliméricos. Estas partículas em escala nanométrica incluem desde partículas esféricas (como sílica ou titânia),<sup>[50-51]</sup> materiais lamelares (tais como silicatos e argilominerais)<sup>[52-54]</sup> e algumas formas de carbono, como carbono amorfo, fibra de carbono,<sup>[55-56]</sup> nanotubos de carbono SWCNTs e MWCNTs<sup>[27, 49, 57-59]</sup> e mais recentemente grafeno.<sup>[60-61]</sup>

Nanotubos de carbono (NTCs) são reforços adequados em compósitos poliméricos devido à sua alta razão de aspecto (geralmente  $>1000$ ), baixa densidade, alta resistência mecânica, elevada dureza e alta condutividade.<sup>[58, 62]</sup> O primeiro nanocompósito polimérico usando nanotubos de carbono foi reportado em 1994 por Ajayan *et. al.*<sup>[63]</sup> Desde então diversos trabalhos vem sendo dedicados a essa classe de materiais nanocompósitos, onde se tem observado aumentos significativos na condutividade, no módulo elástico e nas propriedades mecânicas de vários polímeros após a mistura de pequenas quantidades (a partir de  $0,01\% \text{ m.m}^{-1}$ ) de NTCs.<sup>[49]</sup> Muitos desses trabalhos visam a obtenção de materiais condutores, pela adição de NTCs, em baixa quantidade, em diferentes tipos de polímeros.<sup>[64-65]</sup> Entretanto, a mais promissora área envolvendo nanocompósitos polímero/nanotubos envolve o reforço mecânico de diferentes polímeros pela adição de NTCs.<sup>[25, 62, 66-68]</sup> Nesse contexto, tem havido um esforço imenso para estabelecer as condições mais adequadas para atingir uma transferência de uma carga mecânica ou carga elétrica do polímero para o nanotubo com uma melhor eficiência. Pré-requisitos para a otimização dessas condições são a dispersão eficiente dos nanotubos individuais e o estabelecimento de uma forte afinidade química (covalente ou não covalente) com a matriz

polimérica. Neste sentido, estudos envolvendo tratamentos químicos de nanotubos de carbono visando a obtenção de dispersões estáveis são fundamentais. Além de facilitar a dispersão dos NTC, as diferentes estratégias de modificação também aumentam a afinidade química entre nanotubos e a matriz polimérica, resultando em nanocompósitos com melhores propriedades mecânicas e/ou elétricas.

O método mais comum para a preparação de compósitos polímero/nanotubo é em solução. Essa técnica consiste em misturar os dois componentes em um determinado solvente e evaporar o último para formar uma película composta. O protocolo geral para todos os métodos de processamento de solução inclui as seguintes etapas: *i*) dispersão dos NTC em um meio líquido com uma agitação vigorosa e/ou sonicação; *ii*) mistura da dispersão NTC com uma solução de polímero; *iii*) evaporação controlada do solvente com ou sem condições de vácuo. Em geral, a dispersão mais eficiente dos tubos durante a primeira etapa é alcançada por meio de sonicação. Através desse método recentemente Cho *et.al.*<sup>[69]</sup> prepararam compósitos de poliuretano com até 20% em massa de MWCNTs dispersos em DMF. Chen *et al.*<sup>[70]</sup> obtiveram nanocompósitos de alta qualidade através da dispersão de nanotubos de carbono em policarbonato utilizando sonicação ao invés da agitação convencional.

A polimerização *in situ*, outro método amplamente utilizado, envolve a dispersão de NTCs sobre um monômero, seguida da polimerização.<sup>[71]</sup> Dessa forma a dispersão dos nanotubos ao longo da matriz pode ser superior à obtida no método em solução. Além disso, métodos de polimerização *in situ* permitem a ligação covalente entre nanotubos funcionalizados e a matriz polimérica. Este método é útil na preparação de compósitos com polímeros que não podem ser processados por solução ou fundidos, por exemplo, polímeros insolúveis em água e termicamente instáveis. Através dessa técnica Hu *et al.*<sup>[72]</sup> sintetizaram nanocompósitos de MWNT/poliamida com grande homogeneidade, utilizando MWNTs funcionalizados com grupamentos acila.

A polimerização *in situ* é bastante utilizada na síntese de nanocompósitos de polianilina/NTC<sup>[19, 73-75]</sup> e amplamente utilizada na preparação de compósitos em matrizes acrílicas como polimetil-meta-acrilato (PMMA).<sup>[49]</sup>

O método chamado *melt mixing* é um método comum e simples, particularmente útil para polímeros termoplásticos. Consiste na mistura mecânica do polímero fundido com os NTCs através da aplicação de intensas forças de cisalhamento em alta temperatura.<sup>[27]</sup> As forças de cisalhamento ajudam a quebrar os agregados de nanotubos ou ainda prevenir

a sua formação. Dentre todas as técnicas a *melt mixing* é a uma das mais compatíveis com as atuais práticas industriais.<sup>[76]</sup>

Existem outros métodos menos empregados como o *bulk mixing*, que consiste na preparação de um pó nanocompósito entre o NTC e o polímero através da moagem de alta energia para incorporar nanotubos de carbono em matrizes poliméricas,<sup>[49]</sup> e o layer-by-layer (LBL), usado para esse tipo de compósito pela primeira vez em 2002 por Mamedov *et. al.*,<sup>[77]</sup> um processo de montagem camada por camada atraídas por interações eletrostáticas e interações de van der Waals.

Em geral grande parte dos trabalhos que utilizam nanotubos de carbono incorporados a matrizes poliméricas apresentam uma melhora significativa em propriedades elétricas, mecânicas e térmicas do polímero, e na maioria dos casos, uma melhora bastante representativa em comparação com outros materiais usados como reforço em condições similares.

### ***1.2.1 Propriedades mecânicas***

Como citado anteriormente, a estrutura unidimensional, a baixa densidade, a alta razão de aspecto e as extraordinárias propriedades mecânicas são características que fazem dos NTCs materiais atraentes como reforço mecânico em materiais compósitos.<sup>[1]</sup> Desde o primeiro trabalho, descrito mais de 30 matrizes poliméricas têm sido investigadas, usando diferentes tipos de nanotubos: single-walled ou multi-walled; preparados por CVD, arco de corrente ou *laser ablation*; quimicamente funcionalizados; previamente tratados; em associação com tenso-ativos; diferentes tipos de polímeros e blendas, e diferentes razões nanotubo/polímero (variando de 0,01% a 60% em massa de nanotubo). Nesses estudos se tem avaliado a dependência de diversos parâmetros sobre o comportamento mecânico de materiais compósitos, como o tipo de NTC utilizado, método de crescimento, pré-tratamento químico, bem como tipo de polímero e estratégia de tratamento.

Allaoui *et al.*<sup>[78]</sup> constataram que a incorporação de 1% em massa de MWNTs em uma matriz de epóxi resultou em um aumento no módulo de Young e na tensão de ruptura de, respectivamente, 100 e 200% em relação à matriz pura. Os efeitos desse reforço também foram observados pela adição de MWNTs em resinas fenólicas,<sup>[79-80]</sup> em poliestireno<sup>[81]</sup> e em uma série de outros polímeros. No entanto, em compósitos de polietileno, McNally *et.al.*<sup>[82]</sup> observaram uma diminuição da resistência à tração e

alongamento na ruptura com a adição de MWNTs, sugerindo interações interfaciais fracas entre os MWNTs e a matriz polimérica.

Alguns estudos também relatam o uso de nanotubos de carbono em matrizes elastoméricas.<sup>[83-87]</sup> SWCNTs e MWCNTs incorporados em borrachas apresentaram incrementos significativos no módulo de armazenamento, resistência à tração, módulo de elasticidade e diminuições no alongamento máximo, em função da porcentagem de NTCs na matriz. Bokobza,<sup>[67, 84]</sup> por exemplo, investigou o efeito da incorporação MWNTs em borracha natural. Com relação ao polímero puro, a adição de 10% de MWNTs resultou em um aumento de 470% no módulo de elasticidade (de 0,2 para 1,4 MPa), enquanto o alongamento máximo e a tensão na ruptura tiveram aumentos de 47% e 670% respectivamente (de 0,95 para 4,95MPa).

### ***1.2.2 Propriedades elétricas***

Os nanotubos de carbono são capazes de percolar através das cadeias poliméricas e por meio dessa percolação, redes de tubos interconectados são formadas no interior da matriz polimérica. A presença dessas redes proporciona aumentos exponenciais na condutividade elétrica do material.<sup>[88]</sup> Aumentos na condutividade elétrica, de várias ordens de magnitude, são facilmente alcançados em matrizes poliméricas com a adição de pequenas porcentagens de NTC (<0,1% em massa), tudo isso sem comprometer o desempenho de outras características dos polímeros, tais como leveza, clareza óptica, baixa temperatura de fusão, viscosidade, etc.<sup>[49, 89]</sup>

Esses aspectos revelam a enorme potencialidade de polímeros preenchidos com NTC. Esse tipo de material pode ser utilizado em uma ampla gama de aplicações tais como: revestimentos condutores e transparentes, na dissipação eletrostática, em pinturas eletrostáticas e blindagem de interferências eletromagnéticas, entre outras.<sup>[87]</sup>

Vários estudos mostram que o limiar de percolação e condutividade está associado fortemente ao tipo de polímero, método de síntese, razão de aspecto dos nanotubos de carbono, à presença de aglomerados, distribuição espacial uniforme dos nanotubos individuais e grau de alinhamento.

Uma vasta gama de valores de condutividade e os limiares de percolação de NTC em nanocompósitos foram relatados na literatura durante a última década, em função do método de tratamento, do polímero e do tipo de nanotubo. Nanocompósitos de PMMA e MWCNTs são ótimos exemplos dos significativos aumentos nos valores de condutividade

elétrica. Kim *et al.* <sup>[90]</sup> relataram um valor de  $\approx 3.10^3 \text{ S.m}^{-1}$  em um compósito com apenas 0,4% em massa de NTC, em um meio que apresentou um limite de percolação extremamente baixo ( $\approx 0,003\%$  em massa), preparado pelo método de mistura em solução. Para compósitos de um látex copolimérico de estireno-isopreno, contendo 0,03% de SWCNTs em massa, valores de condutividade passaram de  $10^{-14}$  para  $\approx 10^{-5} \text{ S.m}^{-1}$  <sup>[91]</sup>. Em outro trabalho envolvendo elastômeros, Pedroni *et. al.* <sup>[92]</sup> mostraram aumentos de 14 ordens de grandeza na condutividade elétrica (de  $10^{-18}$  para  $10^{-4} \text{ S.m}^{-1}$ ) com a adição de apenas 1% m.m<sup>-1</sup> de MWCNTs a um copolímero em bloco tribloco de estireno-butadieno-estireno (SBS). Recentemente, Mamunya *et. al.* <sup>[93]</sup> relataram valores ultra-baixos de limite de percolação (0,000846% m.m<sup>-1</sup>) para compósitos MWCNTs/PVC. Os valores de condutividade para compósitos contendo pouco mais de 1% de nanotubos tiveram aumentos de 12 ordens de grandeza (de  $10^{-14}$  para  $10^{-2} \text{ S.m}^{-1}$ ). Esses são apenas alguns dos muitos trabalhos que mostram a potencialidade dos nanotubos de carbono como material de preenchimento no desenvolvimento de materiais híbridos com alta condutividade elétrica.

### 1.2.3 Propriedades térmicas

Os chamados nanocompósitos poliméricos com alta condutibilidade térmica consistem em uma nova classe de materiais com uma ampla gama de possibilidades de aplicações, principalmente na substituição de peças metálicas em motores elétricos, geradores e trocadores de calor. Isso graças a algumas vantagens apresentadas pelos materiais poliméricos, como leveza, resistência à corrosão e facilidade de processamento.

A condutividade térmica de polímeros tem sido tradicionalmente reforçada pela adição de cargas termicamente condutiva, incluindo grafite, negro de fumo, fibras de carbono, cerâmica ou ainda partículas metálicas. Devido à sua alta condutividade térmica, os nanotubos de carbono são considerados atualmente o material de carga mais promissor para a obtenção de compósitos termicamente condutores. No entanto, a condutividade térmica dos nanocompósitos polímeros/NTC relativamente baixa em comparação com a condutividade térmica intrínseca dos nanotubos de carbono, reflexo da grande resistência térmica interfacial entre a NTC e a matriz polimérica circundante. <sup>[29]</sup>

Não só a condutividade bem como a resistência à flamabilidade do polímero é alterada com a adição de NTCs. Costache *et.al.* <sup>[94]</sup> por exemplo, obtiveram aumentos na estabilidade térmica do PMMA de aproximadamente 60°C com a adição de 3% de

MWCNT. Em outro trabalho, a adição de 2% m.m<sup>-1</sup> em poliuretano proporcionou um aumento de 11°C na temperatura de oxidação do material comparado ao polímero puro.

Vale ressaltar ainda que outros fatores contribuem nas características térmicas desses materiais, incluindo a pureza e cristalinidade dos NTCs, grau de dispersão, e a metodologia empregada na medida.

De uma forma geral, as excelentes propriedades elétricas, mecânicas e térmicas de nanocompósitos contendo NTCs mostram-se bastante promissoras. Novos estudos de desenvolvimento desse tipo de material multifuncional apenas tendem a ampliar a gama e baixar custos para inúmeras aplicações futuras dos materiais nanocompósitos.

### 1.3 Látices

Látex é uma dispersão coloidal de polímero em meio aquoso. As partículas de látex normalmente apresentam geometria aproximadamente esférica e seu diâmetro pode variar de 30 a 500 nm.<sup>[95]</sup> A dispersão é concentrada, onde a fração de massa de polímero se encontra na faixa de 0,30 a 0,70. O dispersante é uma solução aquosa que pode conter diferentes solutos tais como surfactantes, polímeros hidrofílicos, eletrólitos e ainda resíduos do monômero.

Os látices despertam grande interesse, pois são matérias-primas básicas para fabricação de inúmeros produtos industriais tais como borrachas, termoplásticos, tintas, adesivos, revestimentos de papéis e tecidos, entre outros. A necessidade de redução de uso de solventes orgânicos, motivada por razões ambientais, deu aos látices grande destaque devido à sua base aquosa, isenta dos efeitos prejudiciais dos solventes orgânicos utilizados em outros produtos.<sup>[96]</sup>

Os látices podem ser naturais, produzidos por processos metabólicos em certas espécies vegetais, ou podem ser sintéticos, produzidos por polimerização em emulsão ou pela dispersão de polímeros no meio dispersante.<sup>[97]</sup>

Uma importante característica dos látices é o sinal da carga elétrica das partículas (potencial zeta). Nos látices aniônicos, as partículas apresentam cargas negativas; nos látices catiônicos, as partículas são positivas e nos látices não-iônicos as partículas são neutras. Da grande variedade de látices comerciais disponíveis a maioria é aniônica.<sup>[98]</sup>

Fatores importantes do estado coloidal de um látex são a fração de massa de polímero, a forma, o tamanho médio e a distribuição de tamanho das partículas. Características relacionadas aos polímeros incluem sua natureza química, seus grupos

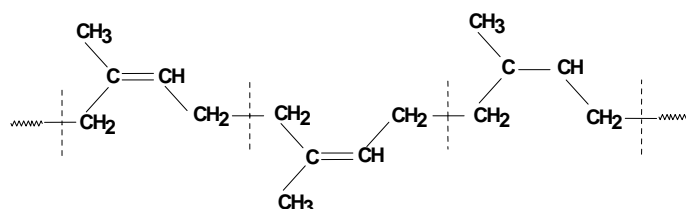


funcionais, a massa molar, distribuição de massa molar, conteúdo de gel, grau de reticulação, temperatura de transição vítrea, cristalinidade e as propriedades mecânicas, especialmente as viscoelásticas. As características do líquido dispersante dependem da natureza e da concentração das substâncias dissolvidas. Essas espécies podem ser iônicas ou não-iônicas, de massa molar alta ou baixa. Espécies iônicas são muito importantes em látexes aquosos, nos quais propriedades como pH, força iônica do meio dispersivo e concentração de metais pesados podem afetar gravemente a estabilidade coloidal do látex.<sup>[97]</sup>

### 1.3.1 Látex de borracha natural

O látex de borracha natural é extraído da árvore *Hevea brasiliensis*, conhecida popularmente como seringueira, originária da Floresta Amazônica. Atualmente plantações de seringueira são encontradas em muitos países tropicais incluindo Tailândia, Indonésia, Malásia, Índia, China, Vietnã e em algumas partes da África. O Brasil também tem plantações de seringueira ( $\approx 1,1$  % do mercado mundial). Segundo o Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística (IBGE), o estado de São Paulo foi responsável por mais de 56% de toda produção de borracha brasileira em 2009.<sup>[99]</sup> A produção nacional não é suficiente para abastecer o mercado interno, sendo o Brasil um importador de borracha desde 1951.

A composição química do látex natural fresco, como a maioria dos produtos naturais, é bem complexa. Os principais componentes são água e hidrocarbonetos. Os hidrocarbonetos são aproximadamente 33% da massa do látex, e se apresentam como poli(*cis*-1,4-isopreno) (Figura 6) de massa molar média igual a  $5 \cdot 10^5 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$  e com alto grau de estereoespecificidade.



**Figura 6:** Estrutura do poli(*cis*-1,4-isopreno).

Esse polímero está presente na forma de partículas coloidais estáveis, aproximadamente esféricas com um diâmetro de 20 a 1300 nm. Além disso, látex natural

contém pequenas quantidades de proteínas, lipídeos e fosfolipídios, carboidratos, aminoácidos, outros ácidos orgânicos e compostos inorgânicos.<sup>[100]</sup> No látex de borracha natural fresco, a sua estabilidade coloidal resulta principalmente da presença de proteínas adsorvidas na superfície das partículas.<sup>[53]</sup>

A borracha natural é um dos mais importantes polímeros bio-sintetizados, apresenta excelentes propriedades físicos-químicas como elasticidade, flexibilidade e permeação antiviral, é facilmente moldável e altamente biodegradável. Por isso a borracha natural vem sendo utilizada em mais de 50 mil produtos, em aplicações como adesivos, pneumáticos, luvas descartáveis, material cirúrgico (tubos intravenosos, seringas, estetoscópios, cateteres e esparadrapos), preservativos, pisos e revestimentos, impermeabilização de fios e tecidos etc. Um exemplo prático da importância da borracha natural está na fabricação de pneus para caminhões, ônibus e aviões, que não podem ser feitos com borracha sintética devido à drástica diminuição de suas propriedades.<sup>[101]</sup>

### ***1.3.2 Nanocompósitos de NTCs e látices***

Uma abordagem relativamente nova para incorporar nanotubos de carbono em uma matriz de polímero é baseada no uso da chamada *tecnologia de látex*<sup>[102-106]</sup>. Através desse método é possível dispersar SWCNTs e MWCNTs na maioria dos polímeros que são produzidos por polimerização em emulsão, ou que possa ser levada à forma de uma emulsão. Ao contrário do que no sistema de polimerização *in situ*, a adição de nanotubos de carbono com esta técnica é efetuada após o polímero ser sintetizado. A primeira etapa do processo consiste na dispersão e estabilização dos NTC em uma solução aquosa de surfactante ou no caso de NTC funcionalizados diretamente em água, seguida pela mistura da dispersão estável de NTCs com um polímero na forma de látex. Após o processo de secagem, que pode ser por *casting* (moldagem) ou ainda por liofilização\* seguida de fusão, um nanocompósito de nanotubos de carbono dispersos em uma matriz polimérica pode ser obtido.

Esta técnica apresenta várias vantagens: todo o processo é rápido (porque consiste basicamente de uma mistura simples de dois componentes aquosos), versátil, reprodutível e confiável, além de permitir a incorporação de nanotubos de carbono individuais em uma

---

\*Liofilização (*Freeze drying*, em inglês) é um processo de desidratação onde a mistura é congelada e a água é retirada, por sublimação, sem que passe pelo estado líquido.

matriz polimérica altamente viscosa; o solvente usado para a dispersão dos NTCs é a água, portanto, o processo é seguro, ambientalmente amigável e de baixo custo; atualmente, os látices poliméricos são produzidos industrialmente em grande quantidade, e como o processo é relativamente fácil, existe uma grande perspectiva para a fabricação, em larga escala, de nanocompósitos NTC/polímero através dessa técnica.

Comparado às outras técnicas utilizadas no preparo de nanocompósitos polímeros/NTC, são poucos os trabalhos envolvendo o uso látices. Grunlan *et. al.*<sup>[107]</sup> descreveram em seu trabalho a preparação de nanocompósitos de polivinilacetato e SWCNTs através da mistura de dispersões estáveis dos dois componentes, seguida de secagem controlada. Yu *et. al.*<sup>[106]</sup> e Masenelli-Varlot *et. al.*<sup>[108]</sup> prepararam respectivamente, nanocompósitos de látex de poliestireno e copolímero poli(estireno-butil-acrilato) com MWCNTs através do método de *casting*. A partir de látex do mesmo copolímero, nanocompósitos com MWCNTs foram sintetizados por Dufresne *et. al.*<sup>[109]</sup> Anand *et. al.*<sup>[103]</sup> mostraram a incorporação de SWCNT em látex de borracha natural por *casting*, onde a tensão de ruptura e o módulo de elasticidade de filmes nanocompósitos contendo 2% m.m<sup>-1</sup> de NTCs tiveram incrementos de 56% e 63%, respectivamente, em relação ao polímero puro. O limite de percolação elétrica encontrado foi de 1,5%, mantendo inalterada a estabilidade térmica da matriz.

Um trabalho bastante recente mostra a preparação de nanocompósitos de látex de borracha natural e NTCs modificados quimicamente usando a técnica de *self-assembly*, onde o controle das cargas na superfície dos NTCs e do látex mostrou-se fundamental na eficiência da interação NTC/matriz, fator que garante boas propriedades ao nanocompósito.<sup>[104]</sup>

Tais exemplos, somados à pequena quantidade de trabalhos existentes, à potencialidade de aplicação, e a razões ambientais e ainda a facilidade de escalonamento industrial, tornam os nanocompósitos látices/NTCs materiais de grande interesse.

## 2 OBJETIVOS

Este projeto tem como objetivo geral o desenvolvimento de rotas de preparação de materiais nanocompósitos multifuncionais formados por nanotubos de carbono preenchidos por espécies magnéticas e dois diferentes látices (a borracha natural e poli(estireno *co*-acrilato de butila)), a caracterização destes nanocompósitos e a avaliação de suas propriedades.

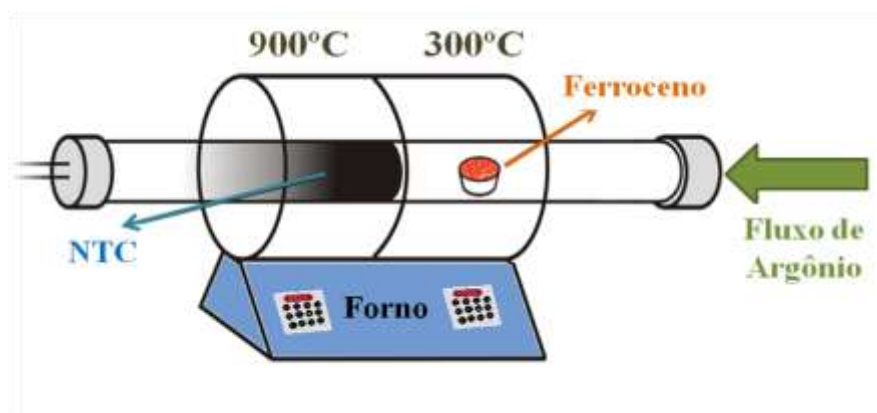
Como objetivos específicos do trabalho:

- i)* estudo dos melhores tratamentos dos nanotubos de carbono preenchidos com espécies magnéticas para a produção de dispersões estáveis em água, seja por modificação química, seja por adsorção;
- ii)* estudo da melhor relação nanotubo/látex para a preparação dos nanocompósitos, usando as melhores dispersões obtidas no item anterior;
- iii)* estudo das condições de secagem e processamento dos nanocompósitos;
- iv)* caracterização por técnicas espectroscópicas e de microscopia, visando estabelecer possíveis interações entre o nanotubo e o polímero;
- v)* medida de propriedades térmicas, elétricas, mecânicas e magnéticas dos nanocompósitos com diferentes cargas de nanotubos.

### 3 EXPERIMENTAL

#### 3.1 Nanotubos de carbono: Síntese, purificação e dispersão.

Os NTC foram obtidos através de rota desenvolvida no nosso grupo de pesquisa (GQM-UFPR).<sup>[110-111]</sup> Resumidamente, cerca de 0,7 g de ferroceno ( $C_{10}H_{10}Fe$  – Fluka) são posicionados em um tubo de quartzo dentro de um forno tubular com duas regiões de aquecimento ajustadas em 300 e 900°C, respectivamente, conforme apresentado Figura 7. O ferroceno utilizado foi purificado por sublimação. O aquecimento (taxa de 50° C. min<sup>-1</sup>) é iniciado de forma que as duas regiões alcancem as temperaturas desejadas simultaneamente, e nelas permaneçam por 30 minutos, quando o forno é desligado e resfriado à temperatura ambiente. O ferroceno (em uma barca de quartzo) é posicionado na região do forno a 300° C onde é sublimado e carregado para a região em 900° C pelo fluxo de argônio, onde sofre decomposição. Os NTCs se localizam como um material preto com brilho metálico localizado nas paredes do tubo de quartzo, e são posteriormente removidos através da raspagem da parede do tubo com auxílio de uma espátula.



**Figura 7:** Esquema empregado na síntese CVD dos NTC.

Para estudos comparativos foram utilizado ainda outros dois tipos de NTCs disponíveis comercialmente: *i*) NC 7000 (Nanocyl™) e *ii*) C<sub>TUBE</sub> 100 (CNT CO.,LTD), ambos nanotubos de múltiplas camadas.

##### *...3.1.1 Tratamento químico, purificação e funcionalização dos nanotubos de carbono.*

Nesse trabalho o tratamento químico foi realizado de duas formas:

i) refluxo dos NTCs em uma solução aquosa de  $\text{HNO}_3$  3,0 mol  $\text{L}^{-1}$  e  $\text{H}_2\text{SO}_4$  3,0 mol  $\text{L}^{-1}$ , (1:1v/v) durante 6 horas;

ii) refluxo dos NTCs em uma solução aquosa de  $\text{H}_2\text{O}_2$  30%, durante 2 horas.

Após os tratamentos os NTCs foram separados das soluções por centrifugação, lavados diversas vezes com água deionizada até pH neutro e mantidos em estufa a 100 °C até completa secagem.

### 3.1.2 Caracterização das dispersões aquosas de NTCs

A primeira parte da caracterização das dispersões aquosas de NTCs consistiu em um estudo para determinar a energia mínima de sonicação necessária para atingir a máxima concentração de nanotubos dispersos no meio. Nesse estudo foram avaliadas 6 diferentes dispersões: nanotubos *pristine*, os mesmos submetidos aos tratamentos oxidativos com a mistura de ácidos e  $\text{H}_2\text{O}_2$  e todos eles com dodecilsulfato de sódio-SDS (proporção SDS:NTC de 1:1,5 m.m<sup>-1</sup>). Dispersões contendo 0,3 g  $\text{L}^{-1}$  em massa dos NTCs, preparadas a partir da adição de  $\approx 1,2$  mg de NTCs em 4,0 mL de água deionizada, foram sonicadas em um banho de ultra-som com 154 W de potência (9240 J.min<sup>-1</sup>) e durante tempos determinados alíquotas das amostras foram retiradas e monitoradas por espectroscopia de absorção no UV-Vis ( $\approx 260$  nm).

As determinações das concentrações de NTCs realmente dispersas foram realizadas em soluções contendo 0,3 g  $\text{L}^{-1}$  NTCs (preparadas a partir da adição de  $\approx 1,2$  mg de NTC em 4,0 mL de água deionizada), por gravimetria, para cada uma das 6 diferentes dispersões. Logo depois de fornecida a energia mínima de sonicação, as dispersões foram centrifugadas por 5 minutos a 2000 rpm, o sobrenadante foi retirado e o precipitado seco em estufa à 120 °C por 24 h. Através da diferença entre a massa inicial e a massa de NTC precipitado foram obtidos os teores de NTC realmente dispersos nas soluções.

Dispersões contendo 0,3 g. $\text{L}^{-1}$  de NTC em massa (preparadas a partir da adição de  $\approx 1,2$  mg de NTCs em 4,0 mL de água deionizada), foram monitoradas por UV-Vis, durante 120 horas em diferentes intervalos de tempo. A estabilidade da dispersão foi avaliada pelo decaimento da banda em  $\approx 260$  nm.

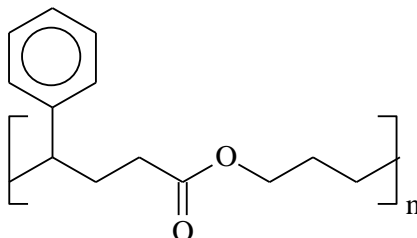
## 3.2 Preparação dos nanocompósitos

### 3.2.1 *Látex de borracha natural*

Foi utilizado látex de borracha natural concentrado de alto teor de amônia, fornecido pela empresa Talismã, que o beneficia por centrifugação e adição de amônia. A amostra usada pertence ao lote 92/07. O teor de sólidos desse látex determinado experimentalmente (em quintuplicata) é de  $62,4 \pm 0,1$  %. Esse látex apresentou pH = 12 e potencial Zeta de  $(-80 \pm 4)$  mV.<sup>[112]</sup>

### 3.2.2 *Látex comercial- poli (estireno co-acrilato de butila)*

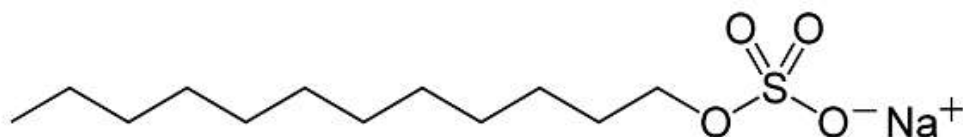
Foi utilizado um látex comercial (Denver) que é um copolímero de poli (estireno-co-acrilato de butila) (Figura 8), usado em tintas arquitetônicas à base de água, cujo aspecto a 25 °C é de um líquido branco e viscoso com teor de sólidos de  $51 \pm 1$  %. O diâmetro efetivo da partícula de látex e o potencial Zeta são de  $(117 \pm 23)$  nm e  $(-48,2 \pm 1,3)$  mV, respectivamente.<sup>[113]</sup>



**Figura 8:** Estrutura do poli (estireno *co*-acrilato de butila)

### 3.2.3 *Dispersões de nanotubos de carbono usadas no preparo dos nanocompósitos*

Para a síntese dos nanocompósitos foram utilizadas dispersões aquosas de nanotubos de carbono *pristine* (ou seja, sem tratamento prévio) com a adição do surfactante dodecil sulfato de sódio-SDS (Figura 9) na proporção NTC:SDS de 1:1,5 % em massa e também dispersões contendo os NTCs submetidos ao tratamento ácido.



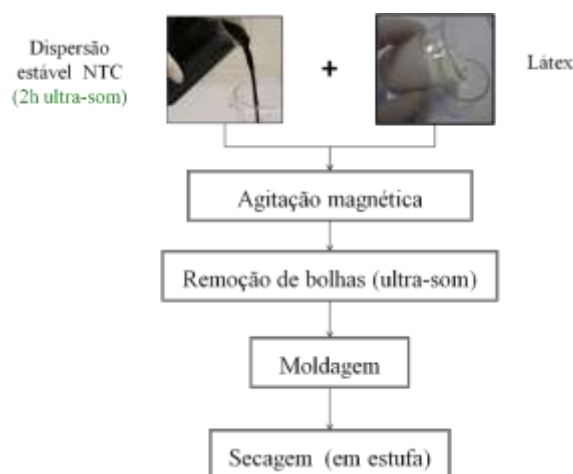
**Figura 9:** Estrutura do dodecil sulfato de sódio- SDS

Esses dois tipos de dispersões foram escolhidas devido à maior estabilidade.

### 3.3 Preparo dos nanocompósitos

O procedimento de preparação de nanocompósitos de látex e nanotubos de carbono foi constituído de três etapas principais: a dispersão dos NTCs em água, a homogeneização do látex com a dispersão de NTCs e a secagem dessa mistura.

Inicialmente os nanotubos foram dispersos em 20 mL de água deionizada por duas horas em um banho de ultra-som (37KHz, 154 W). A etapa seguinte consistiu na homogeneização das dispersões dos NTCs no látex, por agitação magnética (2000 rpm), durante 3 horas. Em seguida a mistura foi levada ao banho de ultra-som por mais 1 hora, que além de auxiliar na etapa de mistura, serve também para a remoção das bolhas formadas durante o processo de agitação. Finalmente a mistura foi colocada em uma forma de polietileno de 24×13×5cm e levada à estufa, a 50 °C (para a borracha natural) e 70°C (para o estireno acrílico), por um período de 24 a 48 horas, dependendo da amostra, até a completa secagem do material. O protocolo usado na preparação dos nanocompósitos está esquematicamente representado na Figura 10.



**Figura 10:** Fluxograma geral usado na preparação dos nanocompósitos de látices e nanotubos de carbono.



Foram preparados 4 conjuntos de amostras decorrentes da combinação das duas diferentes dispersões de NTCs com os dois látices escolhidos. As condições experimentais utilizadas nas sínteses estão sumarizadas nas Tabelas 2 e 3.

**Tabela 2:** Condições de preparo das amostras de nanocompósitos borracha natural

Amostra	NTC	Massa de NTC (mg)	Massa de látex (g)	Massa de H <sub>2</sub> O(g)	Massa de SDS (g)
NR	0	0	22,89	20	-
0,01 NRP	<i>pristine</i>	0,0015	23,79	20	0,0023
0,1 NRP	<i>pristine</i>	0,0152	23,78	20	0,0228
1 NRP	<i>pristine</i>	0,1481	23,67	20	0,2222
2 NRP	<i>pristine</i>	0,2964	23,98	20	0,4446
3,5 NRP	<i>pristine</i>	0,5187	23,71	20	0,7781
5 NRP	<i>pristine</i>	0,7156	23,9	20	1,0734
10 NRP	<i>pristine</i>	1,472	23,22	20	0,7567
3,5 Nanocyl	<i>pristine</i>	0,5198	23,4	20	0,7801
3,5 CNT CO.	<i>pristine</i>	0,5183	23,34	20	0,7775
0,01 NRA	trat.ácido	0,0014	23,76	20	-
0,1 NRA	trat.ácido	0,0149	23,89	20	-
1 NRA	trat.ácido	0,1482	23,43	20	-
3,5 NRA	trat.ácido	0,5119	23,79	20	-
5 NRA	trat.ácido	0,7211	23,89	20	-
10 NRA	trat.ácido	1,4798	23,87	20	-

**Tabela 3:** Condições de preparo das amostras de nanocompósitos de poli(estireno co-acrilato de butila)

Amostra	NTC	Massa de NTC (mg)	Massa de látex (g)	Massa de H <sub>2</sub> O(g)	Massa de SDS (g)
SA	0	0	44,5	40	-
1SAP	<i>pristine</i>	0,2256	43,7	40	0,3384
5SAP	<i>pristine</i>	1,1323	44,98	40	1,6985
10SAP	<i>pristine</i>	2,2334	43,97	40	3,3501
1SAA	trat.ácido	0,2235	44,76	40	-
5SAA	trat.ácido	1,1254	44,02	40	-
10SAA	trat.ácido	2,2109	45	40	-

As amostras são referidas no trabalho utilizando as seguintes siglas **NR** de *natural rubber* (matriz de borracha natural pura usada como amostra controle); **NRA** para os compósitos de BN preparados com NTCs submetidos ao tratamento ácido; **NRP** para os compósitos de BN preparados com nanotubos *pristine* e SDS; **SA** de *Styrene Acrylic* (matriz de poli(estireno *co*-acrilato de butila) pura usada como amostra controle); **SAA** com NTCs submetidos ao tratamento ácido; **SAP** para os compósitos de SA preparados

com nanotubos *pristine* e SDS. O número que antecede as siglas representa as porcentagens de NTC em massa (do polímero seco) adicionada ao compósito. Por exemplo, 0,1NRA, consiste no nanocompósito preparado com látex de borracha natural e 0,1 % em massa de NTC submetido ao tratamento ácido.

### 3.4 Ensaios de sorção

Os ensaios de sorção ou intumescimento são normalmente utilizados para avaliar dois parâmetros: a resistência do polímero a um determinado solvente e a densidade de ligações cruzadas do polímero. Para os ensaios de intumescimento, amostras quadradas com 1 cm de lado e cerca de 0,5 mm de espessura foram recortadas e suas dimensões foram medidas com um micrômetro. O solvente escolhido foi o xileno.<sup>[52]</sup> A massa inicial das amostras foi determinada antes da imersão em xileno. Após a imersão, cada amostra foi periodicamente retirada do frasco, o excesso de solvente da superfície foi removido com papel toalha, e a amostra foi submetida à pesagem, tomando também suas dimensões. O ganho de massa em cada instante foi calculado a partir das massas medidas conforme a equação abaixo:

$$\text{Ganho de massa} = 100 \cdot \frac{(m_x - m_i)}{m_i}$$

Onde  $m_i$  é a massa inicial do compósito e  $m_x$  é a massa medida depois de um tempo  $x$  de imersão em xileno.

### 3.5 Técnicas de Caracterização

#### 3.5.1 Difratometria de raios X (DRX)

Os difratogramas de raios X dos foram obtidos em um difratômetro Shimadzu XRD- 6000, utilizando radiação Cu-  $K\alpha$  ( $\lambda = 0,15418$  nm), voltagem de 40 kV e corrente de 40 mA.

### ***3.5.2 Espectroscopia Raman***

Os espectros Raman foram obtidos em um equipamento Renishaw Raman Imaging Microscope System 3000 acoplado a um microscópio ótico. Este último foca a radiação incidente em uma área da amostra de aproximadamente  $1\ \mu\text{m}^2$ . O laser utilizado foi o de  $\text{Ar}^+$  (514,5 nm) com menos de 1 mW de potência. Para os experimentos de tratamento dos NTCs, 10 espectros foram obtidos de diferentes regiões das amostras. Nos nanocompósitos, cinco espectros foram coletados para cada amostra, também em diferentes regiões.

### ***3.5.3 Espectroscopia no infravermelho – FTIR***

As amostras foram caracterizadas por FTIR no modo de refletância total atenuada (ATR) em um equipamento Vertex-70 (Bruker), utilizando um acessório de ATR (Pike Technologies). As amostras analisadas foram mantidas em um dessecador, a vácuo, por 72h. Foram realizadas varreduras na região de 600 a  $4000\ \text{cm}^{-1}$ . Cada espectro foi acumulado 14 vezes, com uma resolução de  $4\ \text{cm}^{-1}$ .

### ***3.5.4 Análises termogravimétricas***

Os dados de análise termogravimétrica (TGA) foram obtidos em um equipamento SDT Q600 (TA Instruments) sob uma atmosfera de ar sintético (White Martins, 100 mL.  $\text{min}^{-1}$ ) com uma taxa de aquecimento de  $5^\circ\text{C. min}^{-1}$ .

### ***3.5.5 Microscopia eletrônica de transmissão***

O microscópio eletrônico de transmissão utilizado é um Carl Zeiss CEM 902 (IQ-UNICAMP), operando com aceleração de elétrons de 80 kV e equipado com um filtro de energia do tipo Castaing-Henry-Ottensmeyer. Os nanotubos dispersos em iso-propanol foram gotejados diretamente no porta-amostra (telas de cobre de 600 mesh, Ted Pella).

Os filmes compósitos contendo 1,0NRP foram cortados a crio ( $-140^\circ\text{C}$ ) no ultramicrotomo (LAICA) usando facas de vidro e de diamante (Drukker), sempre no sentido

perpendicular à espessura do filme. Para a análise de MET os cortes (com  $\approx 100$  nm de espessura) foram coletados diretamente sobre o porta- amostra. As telas de cobre contendo os NTCs e cortes foram secas à temperatura ambiente, sob atmosfera de ar, e foram analisadas, no mínimo, após 24 horas.

Para os NTCs e filmes nanocompósitos foram obtidas imagens de campo claro (CC) e campo escuro (CE) em diferentes ângulos de incidência do feixe.

Imagens com mapas elementares, obtidas pela técnica de EELS- *Electron Energy Loss Spectroscopy*, foram adquiridas para alguns elementos presentes nas amostras. Usou-se elétrons monocromáticos com feixe de energia de 10 eV para o C e 15 eV para os demais elementos. As energias correspondentes às bordas de absorção são de 330 eV para o carbono, 720 eV para ferro, 180 eV para enxofre e 544 eV para oxigênio. As imagens foram adquiridas por uma câmera CCD Slow Scan (Proscan), processadas e analisadas pelo software iTEM Universal Imaging Platform.

### **3.5.6 Microscopia eletrônica de varredura**

As imagens dos nanotubos de carbono *pristine* e tratados foram caracterizados obtidas no equipamento JEOL JSM-6360. Os NTC foram dispostos em fitas dupla-face de cobre previamente coladas sobre o porta amostra. Todas as amostras foram metalizadas com ouro. A voltagem da fonte utilizada foi de 15 kV.

Na caracterização dos nanocompósitos de borracha natural foi utilizado um microscópio eletrônico de varredura JEOL JSM – 6360 LV operando a 10, 15 e 30 kV. A técnica de preparo das amostras para as análises por MEV foi semelhante à usada para a análise no microscópio eletrônico de transmissão. A diferença entre elas é que por varredura foi analisada a superfície de desbaste dos filmes, e não os cortes. Para isso, os nanocompósitos foram colados com cola de carbono no porta-amostra do microscópio (cilindro de grafite), expondo-se a superfície de desbaste à observação. A superfície de desbaste das amostras foi recoberta com um filme condutor de Au e Pd de  $\approx 8$  nm de espessura, utilizando um metalizador modelo MED 020 (Bal-Tec).

A composição elementar das amostras foi obtida utilizando detectores de energia dispersiva de raios X (Energy Dispersive X-ray Spectrometer - EDS).

### ***3.5.7 Microscopia de força atômica***

#### ***3.5.7.1 Topografia e contraste de fase***

As imagens obtidas no modo de não-contato, em temperatura ambiente e sob atmosfera de ar, utilizando-se o microscópio WET-SPM modelo 9500J3 (Shimadzu). A ponteira de silício (Nanoworld) utilizada tem constante de mola de  $45 \text{ N.m}^{-1}$  e frequência de ressonância nominal de 340 kHz. Foram analisados pequenos pedaços ( $1\text{mm} \times 1\text{mm}$ ) dos filmes 1,0 NRA e 2 SAP, avaliando-se a face fraturada em  $\text{N}_2$  líquido. Esses pedaços foram colados com fita adesiva dupla face no porta-amostra do microscópio, expondo-se suas superfícies à observação. As varreduras foram feitas em áreas de  $5 \times 5\mu\text{m}^2$  e  $2,5 \times 2,5\mu\text{m}^2$  a uma velocidade de 0,3 Hz e digitalizadas em  $512 \times 512$  pixels.

#### ***3.5.7.2 Topografia e força magnética***

As imagens foram obtidas à temperatura ambiente e sob atmosfera de ar, utilizando-se um microscópio de força atômica Discoverer TMX 2010–TopoMetrix. A ponteira é de silício revestida com cobalto (Nanoworld) com uma constante de mola de  $3,3\text{-}5 \text{ N.m}^{-1}$  e frequência de ressonância de 76-86 kHz. Essas imagens foram realizadas para o compósito 10 NRP, preparada da mesma forma que as amostras analisadas por contraste de fase.

### ***3.5.8 Microtomografia de Raios-X***

Pequenos pedaços dos nanocompósitos ( $0,5 \times 0,5 \text{ cm}$ ) foram justapostos formando um laminado. Utilizou-se o tomógrafo Skyscan, modelo 1074 micro-CT scanner, com radiação de raios X a 40 kV e  $1000 \mu\text{A}$  com imagens capturadas a cada  $0,9^\circ$  durante 0,54 s, em um total de  $180^\circ$ , e resolução de  $20\mu\text{m}$ . Utilizou-se os softwares Skyscan 1074, versão 2.1 e 3D-creator, versão 2.2g.

### ***3.5.9 Medidas de resistividade elétrica por técnica das quatro pontas.***

Foi utilizado um equipamento JANDEL Universal Probe, com espaçamento entre todas as pontas de 1.0 mm. Uma pressão de 5g/ponta (10 mPa) foi utilizada. A velocidade de descida das pontas foi estabelecida em 0,8 mm.s<sup>-1</sup>. Fatores geométricos foram considerados.<sup>[114]</sup> Os filmes foram cortados em pedaços de 1,0 × 1,0 cm com espessura de aproximadamente 0,6 mm (medidos com paquímetro para cada amostra). A resistividade foi obtida pela aplicação de uma corrente de 10 nA. As medidas foram obtidas após estabilização da voltagem (aproximadamente 5 minutos depois do contato com as pontas), comparadas invertendo o sentido da corrente, e realizadas em duplicata, em duas direções da amostra em cada lado do filme.

### ***3.5.10 Ensaios de tração***

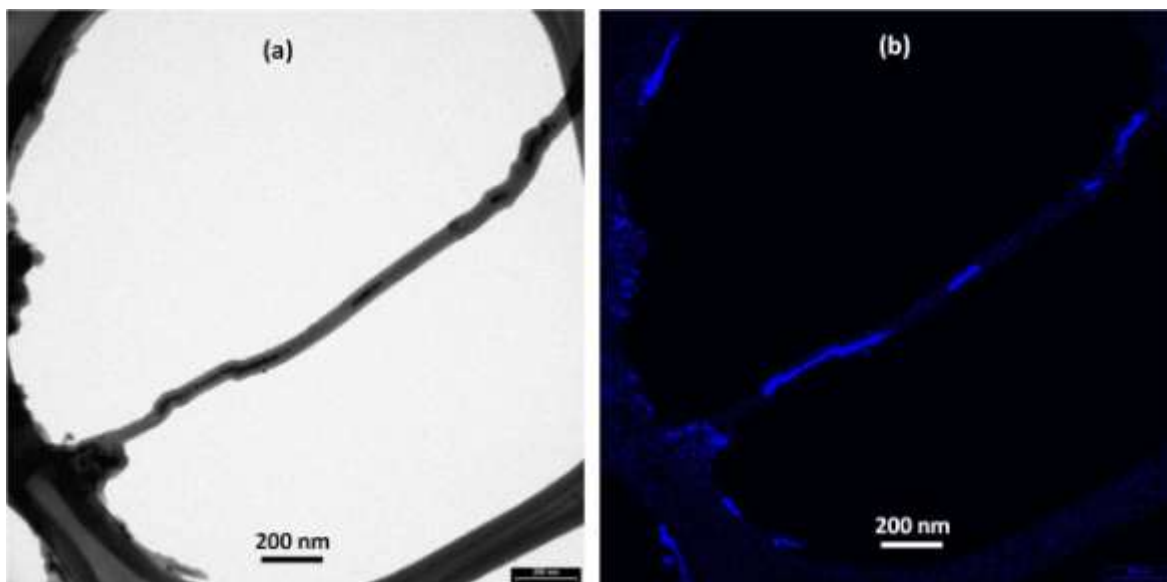
Os ensaios de tração foram conduzidos no dinamômetro EMIC DL2000 utilizando uma velocidade de estiramento de 500 mm.min<sup>-1</sup>. Os corpos de prova (norma ASTM 882-09) foram cortados das placas de nanocompósitos, e durante o ensaio foram estirados em sentido paralelo ao seu plano de secagem. Todos os corpos de prova foram mantidos a 23°C em umidade relativa de 50% por pelo menos 48 horas antes dos ensaios mecânicos. Os ensaios foram feitos no mínimo em quintuplicata para cada amostra, e os valores médios foram utilizados.

## 4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 4.1 Tratamentos químicos, purificação e funcionalização dos nanotubos de carbono

Os NTCs utilizados nesse trabalho são nanotubos produzidos por CVD utilizando como catalisador ferroceno, através de uma metodologia desenvolvida no Grupo de Química de Materiais da UFPR. Esses nanotubos apresentam como característica principal a presença de espécies de ferro metálico e óxido de ferro, inseridas nas cavidades dos tubos.<sup>[110]</sup>

As imagens de MET obtidas dos nanotubos de carbono *pristine* estão presentes na Figura 11. A Figura 11a mostra uma imagem em campo claro e a Figura 11b mostra uma imagem de EELS para o Fe.



**Figura 11:** Imagens de MET em (a) campo claro e (b) EELS de ferro (azul) dos NTCs *pristine* (escala 200 nm).

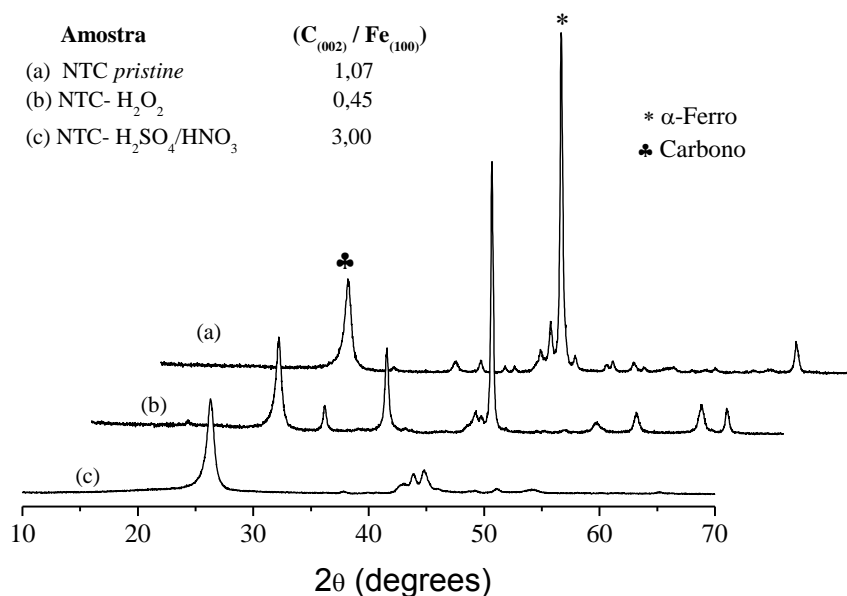
É possível observar nas imagens a presença de um NTC de camadas múltiplas longo. As espécies de ferro, material cristalino de alto contraste no interior da cavidade do NTC vistas na imagem de campo claro, podem ser facilmente observadas (em azul) pela imagem de EELS.

Esses NTCs foram submetidos a dois tratamentos oxidativos diferentes, um utilizando-se uma mistura de  $\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{SO}_4$  e outro utilizando  $\text{H}_2\text{O}_2$  30%. O processo ideal de purificação tem como objetivo a eliminação de outras formas de carbono e resíduos metálicos, sem afetar, significativamente, as propriedades das paredes dos NTCs (como

estrutura eletrônica). Este tipo de tratamento visa a obtenção de dispersões adequadas permitindo a formação de nanocompósitos mais homogêneos.

O rendimento dos tratamentos é de  $\approx 70\%$  para o tratamento ácido e  $\approx 65\%$  para o tratamento com peróxido. A perda de massa ocorre devido à remoção do carbono amorfo e resíduos metálicos, e também devido as perdas decorrentes do processo.

Os difratogramas de raios X das amostras de NTCs *pristine* (NTC), e submetidas aos tratamentos oxidativos por mistura de ácidos (NTC-HNO<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) e por peróxido (NTC-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) são apresentados na Figura 12. Os difratogramas foram normalizados em função do pico d<sub>002</sub> do C ( $2\theta \approx 26^\circ$ ). Na mesma figura são apresentadas as relações entre as áreas de picos de C (d<sub>002</sub>) e Fe (d<sub>110</sub>) das amostras.



**Figura 12:** Difratogramas de raios X das amostras de NTC (a) *pristine*; (b) submetida ao tratamento com peróxido de hidrogênio e (c) submetida tratamento ácido.

De uma forma geral nos difratogramas da Figura 12 é possível observar a presença de um pico com distancia interplanar de 0,34 nm, característicos de nanotubos de carbono de paredes múltiplas (planos 002). Além disso, os picos correspondentes a  $\alpha$ -Fe, hematita (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), magnetita (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>) e cementita (Fe<sub>3</sub>C) estão presentes em todas as amostras. A distribuição detalhada de todos os picos presentes nos difratogramas da Fig.12 se encontra na Tabela 4



**Tabela 4:** Atribuição dos picos presentes nos difratogramas das amostras de nanotubos carbono.

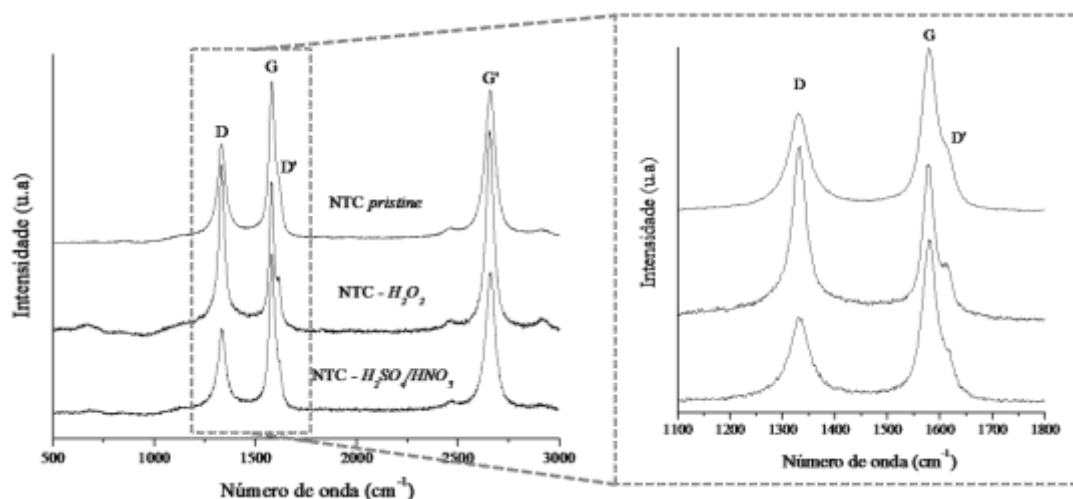
2 $\theta$	Atribuição	<i>d</i> (Å)	2 $\theta$	Atribuição	<i>d</i> (Å)
26,24	C	3,40	51,88	Fe <sub>3</sub> C	1,76
30,22	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	2,96	53,7	C	1,71
35,52	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	2,53	54,38	Fe <sub>3</sub> C	1,69
37,74	Fe <sub>3</sub> C	2,38	56	Fe <sub>3</sub> C	1,64
39,92	Fe <sub>3</sub> C	2,26	57,1	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	1,61
40,68	Fe <sub>3</sub> C	2,22	58,08	Fe <sub>3</sub> C	1,59
42,92	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	2,11	61,4	Fe <sub>3</sub> C	1,51
43,84	Fe <sub>3</sub> C	2,07	62,7	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	1,48
44,72	$\alpha$ -Fe	2,03	65,1	$\alpha$ -Fe	1,43
45,98	Fe <sub>3</sub> C	1,97	70,98	Fe <sub>3</sub> C	1,33
48,62	Fe <sub>3</sub> C	1,87	77,9	Fe <sub>3</sub> C	1,23
49,14	Fe <sub>3</sub> C	1,85	78,72	Fe <sub>3</sub> C	1,22

Através da relação entre as áreas de picos de C (d<sub>002</sub>) e Fe (d<sub>110</sub>) é claramente observada alterações significativas nas amostras após ambos os tratamentos. Podemos claramente observar que o tratamento com H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> é bastante eficaz na remoção de diferentes formas de carbono, mas não é capaz de remover partículas de metal.

Acredita-se que essa eficiência na remoção do carbono através do tratamento com peróxido, no caso dos NTCs utilizados nesse trabalho, seja ainda maior que nos demais trabalhos descritos na literatura, devido principalmente ao alto teor de ferro presente nessas amostras. Diversos trabalhos mostram que a presença de partículas de Fe tem uma grande influência sobre a oxidação das diferentes formas de carbono onde essas partículas agem como um catalisador do processo Fenton, produzindo radicais hidroxila ( $\bullet$ OH), que é um oxidante mais poderoso do que H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>,<sup>[115]</sup> podendo consequentemente apresentar um efeito oxidativo mais pronunciado nos nossos nanotubos.

Quanto ao tratamento ácido, observa-se que este pode concomitantemente remover o carbono e restos de catalisadores de metal. Esse tipo de tratamento se dá primeiramente pela exposição das partículas de ferro através da oxidação das formas de carbono que as recobrem. Dessa forma as nanopartículas de ferro expostas são convertidas em íons ferrosos que rapidamente difundem na solução de ácido, sendo facilmente eliminados nas etapas de lavagem pós-tratamento.

As amostras também foram caracterizadas por espectroscopia Raman. Os espectros, normalizados em função da banda G, estão representados na Figura 13.



**Figura 13:** Espectros Raman das amostras de NTC pristine e submetidas aos tratamentos oxidativos com peróxido (NTC-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) e com mistura de ácidos (NTC-HNO<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>). À direita destaque da região espectral entre 1100 e 1800 cm<sup>-1</sup>.

Os espectros apresentam as três bandas características de NTCs: a banda G (1578 cm<sup>-1</sup>), devido às vibrações de estiramento simétrico C-C no plano;<sup>[116]</sup> banda D (1335cm<sup>-1</sup>), modo que se torna ativo no Raman devido à relaxação induzida por defeitos (e.g., heteroátomos, vacâncias)<sup>[11]</sup> e a banda G' (2655 cm<sup>-1</sup>), característica de materiais gráfiticos e relacionada à organização estrutural no plano bidimensional (grafeno).<sup>[117-118]</sup>

Através da relação de intensidade entre as bandas D e G ( $I_D/I_G$ ), pode-se caracterizar o ordenamento das estruturas gráficas. Quanto menor a razão  $I_D/I_G$  maior é o grau de cristalinidade do material. Na Tabela 5 constam as frequências médias encontradas para as posições das bandas dos nanotubos e as relações das áreas das bandas D e G.

**Tabela 5:** Dados extraídos dos espectros Raman da Figura 13.

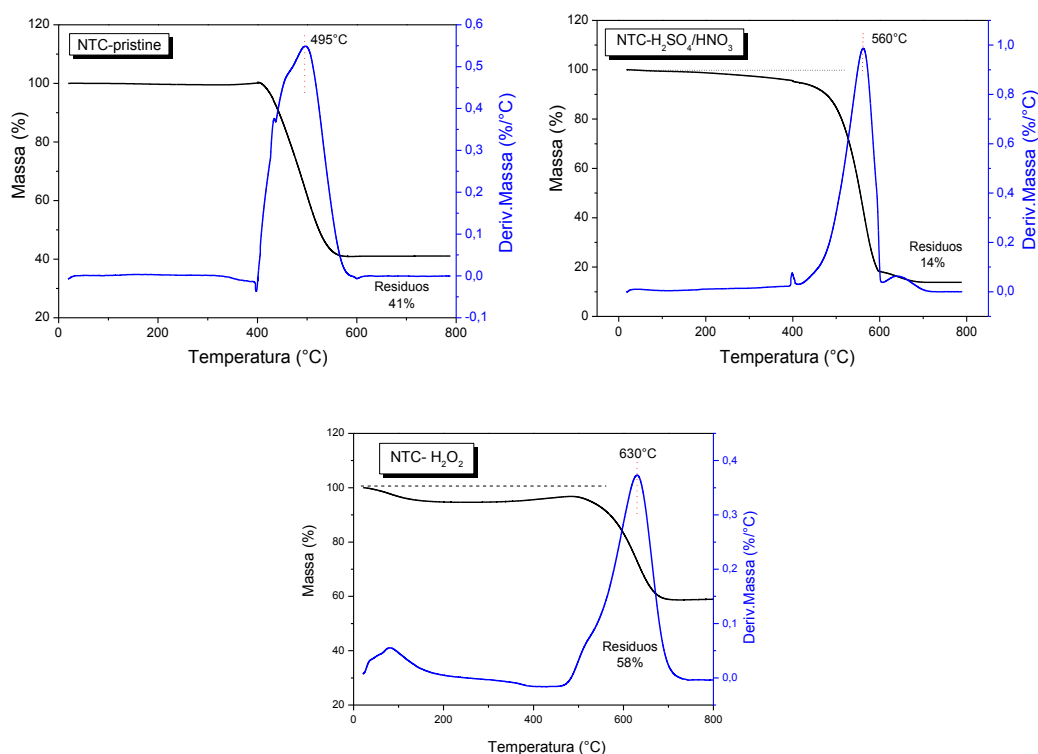
Amostra	Banda D (cm <sup>-1</sup> )	Banda G (cm <sup>-1</sup> )	Banda D' (cm <sup>-1</sup> )	Banda G' (cm <sup>-1</sup> )	Razão $I_D/I_G$	Razão $I_{D'}/I_G$
NTC <i>pristine</i>	1335	1578	1613	2659	0,7	0,10
NTC-H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	1333	1578	1613	2655	1,12	0,34
NTC-H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> /HNO <sub>3</sub>	1330	1579	1610	2659	0,79	0,15

Em geral se observa um aumento da razão  $I_D/I_G$  decorrente de tratamentos químicos nos NTCs. Nas amostras, a relação  $I_D/I_G$  foi de 0,7 para os NTC *pristine*; 1,13 para os NTC-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> e 0,79 para os NTC-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>/HNO<sub>3</sub>. A oxidação do NTCs promove o aumento no número de defeitos estruturais nas paredes mais externas dos NTCs, através da inserção

de novos grupamentos, e esse efeito é mais pronunciado no tratamento com peróxido. Comparando os tipos de tratamento, todos os processos mostram mudanças relevantes na intensidade da banda D. Estes resultados indicam a inserção de certos defeitos e/ou quebra da estrutura dos nanotubos, corroborando dados de XPS, disponíveis para essas amostras, que indicam um aumento do número de átomos de carbono com hibridização  $sp^3$  após os diferentes tratamentos químicos.

Uma banda lateral à banda G de baixa intensidade, chamada de banda D' (detalhe na Figura 13), também induzida por defeitos, apresentou variações com os tratamentos. A razão  $I_{D'}/I_G$  nas amostras foi de 0,10 para o NTC *pristine*; 0,34 para o NTC- $H_2O_2$  e 0,15 para o NTC-  $H_2SO_4/HNO_3$ , seguindo a mesma tendência que o aumento da relação entre as bandas D e G. O aumento dessa relação pode estar associada à inserção de defeitos específicos das paredes do tubo, indicando que os NTC estão sendo afetados com os tratamentos químicos.<sup>[119]</sup>

A Figura 14 mostra as curvas de TGA e a DTG, coletadas em atmosfera de ar sintético, dos NTC *pristine* e tratados.



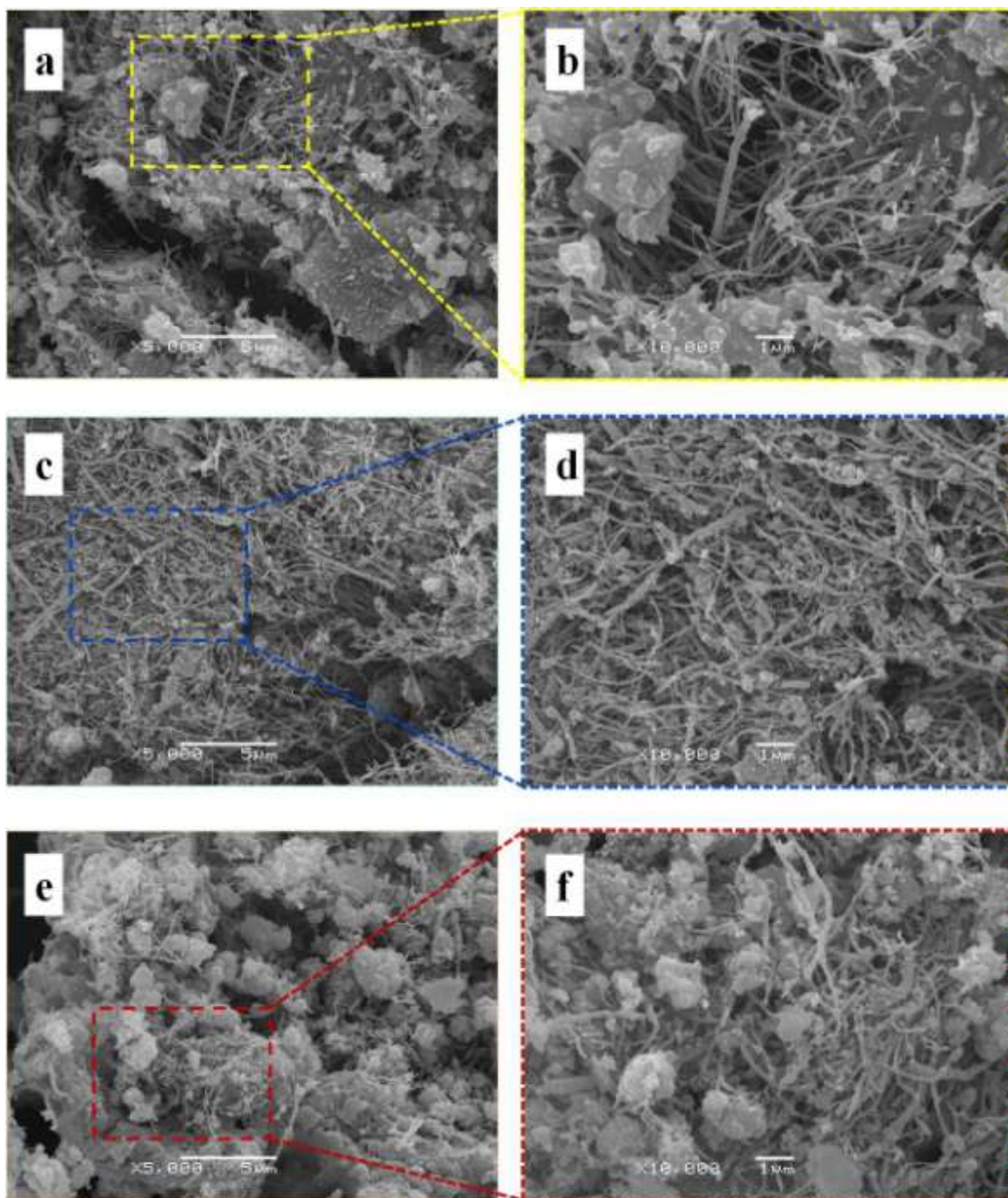
**Figura 14:** Curvas de TGA/DTG para as amostras de NTCs *pristine* e submetidas aos diferentes tratamentos químicos com ácido e peróxido.

Podemos observar uma significativa perda de massa em  $T > 400^\circ C$ , relativa à oxidação do carbono a  $CO_2$ . Para a amostra tratada com a mistura de ácidos, uma pequena e contínua perda de massa de  $\approx 8\%$  é observada a partir de  $80^\circ C$ , e de  $\approx 6\%$  a partir de

30°C para a mostra tratada com H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, que não é detectada na amostra *pristine*. Diferenças no início da decomposição das amostras estão relacionadas às porcentagens de funcionalização da superfície das diferentes amostras, e podem ser atribuídas à decomposição de grupos carboxílicos ligados à parede grafítica.<sup>[120]</sup> Quando observada a faixa de temperatura aonde os NTCs propriamente ditos são oxidados, nota-se que as amostras tratadas decompõem-se em uma faixa mais estreita de temperatura (largura à meia altura do pico da DTG = 65,7 para NTC-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>/HNO<sub>3</sub> e 79,3 para NTC-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, em comparação com 89,6 dos NTCs *pristine*), e tem o máximo de temperatura de decomposição superior. Os NTC *pristine* se decompõem em 495°C, os NTCs submetidos ao tratamento ácido em aproximadamente 560°C e os nanotubos submetidos ao tratamento com peróxido em 630°C. Esse efeito é atribuído à remoção, pelo tratamentos químicos, de outras formas de carbono termicamente mais instáveis, que se decompõem em temperaturas abaixo de 500°C.<sup>[37]</sup>

Avaliando a porcentagem de resíduos (produto da oxidação das espécies de ferro) remanescentes da análise termogravimétrica, observa-se concordância com os dados de DRX, onde o tratamento utilizando H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> mostrou-se bastante eficiente na remoção de outras formas carbono presentes na amostra, no entanto, sem remover espécies metálicas presentes no meio (58% de resíduo). A remoção de compostos metálicos pelo tratamento ácido, indicado por DRX, foi confirmada por TGA, pela significativa diminuição dos resíduos de 41% nos NTCs *pristine* para 14% após o tratamento.

Imagens de MEV dos NTC *pristine* e tratados são mostrados na Figura 15. Na amostra contendo os NTC *pristine* (Figura 15 a e b) é verificada a presença de um grande número de NTC e diversas outras estruturas, possivelmente, carbono amorfo ou grafite, formados durante o processo de síntese. Após tratamento com ácido nota-se que a amostra é bem mais homogênea (Fig. 15 c, d), indicando uma boa eficiência na remoção de espécies carbonáceas diferentes de NTCs. Este comportamento entretanto, não se repete na amostra tratada com H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (Fig.15 e,f). Nas Figura 15 “e” e “f”, percebem-se o aumento da quantidade de outras espécies (proporcionalmente à quantidade de nanotubos),provavelmente correspondente às espécies metálicas que não foram removidas durante o tratamento.



**Figura 15:** Imagens de MEV dos nanotubos de carbono *pristine* (a,b), tratados com a mistura de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  e  $\text{HNO}_3$  (c,d) e com  $\text{H}_2\text{O}_2$  (e,f).

#### ***4.1.1 Estabilidades das dispersões coloidais aquosas de nanotubos de carbono submetidos a diferentes tratamentos químicos***

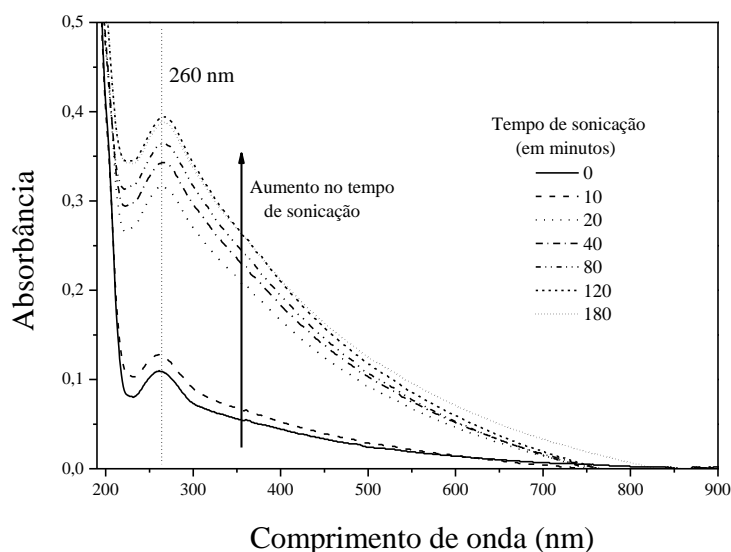
Inúmeras aplicações de nanotubos de carbono têm como pré-requisito a obtenção de dispersões estáveis nos mais diversos solventes. No entanto a obtenção de dispersões adequadas não é um processo trivial, principalmente quando se trata de dispersões em meio

aquoso. A dispersidade dos nanotubos é influenciada, basicamente, por dois tipos de interações competitivas: (1) forças de van der Waals, entre os nanotubos de carbono, e (2) as interações entre os nanotubos de carbono e o meio.

Diversos métodos visando a melhora da estabilidade de dispersões de nanotubos de carbono são descritos na literatura, desde sonicação,<sup>[121]</sup> funcionalização,<sup>[30, 117]</sup> uso de surfactantes<sup>[122-124]</sup> até a inserção de nanopartículas no meio.<sup>[125]</sup> Para avaliar a qualidade dessas dispersões, inúmeras técnicas vêm sendo utilizadas, desde espectroscópicas como de absorção no infravermelho próximo, fluorescência e Raman,<sup>[126]</sup> até técnicas microscópicas como *crio*-TEM, SEM e AFM.<sup>[30, 127-129]</sup> No entanto, a espectroscopia de absorção no UV-Vis é descrita como a mais precisa dessas técnicas.<sup>[121, 130]</sup>

NTCs individuais apresentam absorção na região de UV-Vis e exibem bandas características, atribuídas às singularidades de van Hove para estruturas do tipo 1D.<sup>[131]</sup> Já bandos de NTCs dificilmente são ativos em comprimentos de onda entre 200 e 1200 nm. Essas características permitem o estabelecimento de uma relação direta entre a quantidade de nanotubos individualmente dispersos em um solvente e a intensidade do espectro de absorção correspondente. Utilizando a espectroscopia de UV-Vis, pode-se também monitorar a dinâmica do processo de dispersão de nanotubos de carbono, permitindo a determinação do tempo ideal de sonicação.<sup>[106]</sup>

A primeira etapa do estudo visando dispersões estáveis de NTC consistiu na avaliação da dinâmica da dispersão desses nanotubos em função do processo de sonicação. A Figura 16 ilustra espectros de UV-Vis da dispersão de 0,3 g.L<sup>-1</sup> de NTC *pristine* com SDS, após diferentes tempos de sonicação.



**Figura 16:** Espectro de absorção UV-Vis de dispersões de NTC *pristine* com SDS.

Após a sonicação os espectros das dispersões apresentaram uma banda em 260 nm atribuída a transição  $\pi-\pi^*$  em MWCNTs<sup>[132]</sup>. Espectros característicos da dispersão de MWCNTs, semelhantes aos ilustrados na Figura 16 foram descritos por Yu *et al.*<sup>[106]</sup> e Rausch *et al.*<sup>[133]</sup> No início da sonicação, os NTCs fazem parte de grandes agregados que são fortemente entrelaçados, e é evidente a baixa absorção no espectro UV-Vis. Durante a sonicação, a energia mecânica fornecida supera as interações de van der Waals nos feixes de NTCs, levando à sua desarticulação e consequente dispersão. O aumento da quantidade de nanotubos dispersos resulta em aumentos crescentes nas absorbâncias das dispersões como observado na Figura 16.

Em todos os sistemas avaliados foi observado que após 120 minutos de sonicação (correspondente a uma energia de sonicação total de 1,1 MJ) a absorção máxima possível é alcançada, indicando que grande parte dos NTCs foram dispersos. Dessa forma nos demais estudos envolvendo essas dispersões, foram utilizadas dispersões submetidas ao banho de ultra-som durante 120 minutos.

A dispersão máxima, alcançada após duas horas de sonicação, não significa que 100% dos nanotubos adicionados no meio foram efetivamente dispersos, mas sim que o sistema atingiu a saturação. Os valores apresentados na Tabela 6 representam as máximas concentrações possíveis de serem dispersas, após se adicionar 1,2 mg dos NTCs em 4 mL de água (0,3 g.L<sup>-1</sup>). Estes valores foram obtidos após a sonicação da solução por duas horas e posterior centrifugação como descrito na página 22.

**Tabela 6:** Teor de NTCs efetivamente dispersos em água.

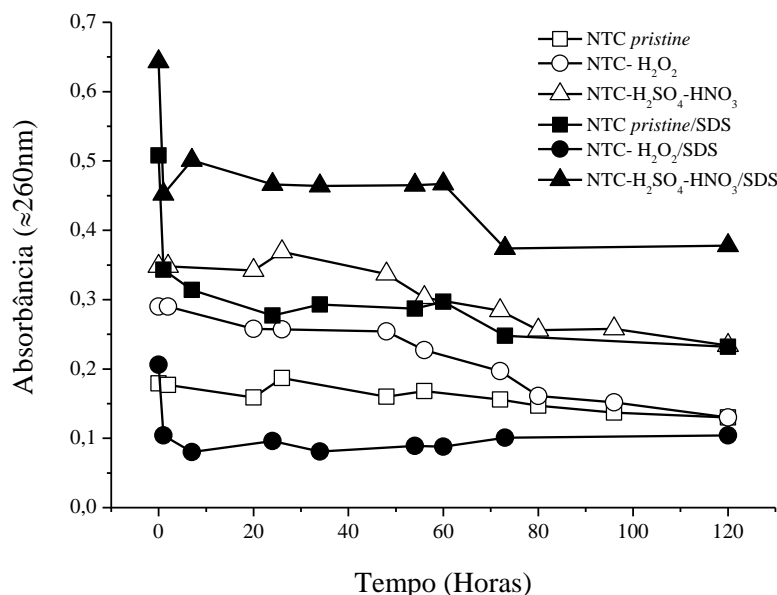
<b>Amostra</b>	<b>Concentração de NTCs dispersos (g.L<sup>-1</sup>)</b> <i>(início: 0,3 g.L<sup>-1</sup>)</i>
<i>NTC pristine</i>	0,047 (ou 14,9 % )
<i>NTC- H<sub>2</sub>O<sub>2</sub></i>	0,217 (ou 71,1 %)
<i>NTC- H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>/ HNO<sub>3</sub></i>	0,224 (ou 74,8 % )
<i>NTC pristine /SDS</i>	0,203 (ou 67,9 % )
<i>NTC- H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/SDS</i>	0,090 ( ou 30 % )
<i>NTC- H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>/ HNO<sub>3</sub>/SDS</i>	0,134 (ou 46,6 % )

Através dos dados descritos na tabela acima podemos observar que tanto a adição do surfactante quanto as modificações *via* tratamentos oxidativos promoveram melhoras na capacidade de dispersar os NTCs em água, chegando a quase 75% da massa de nanotubo

adicionada no caso dos NTC- $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{HNO}_3$ , 71% para os NTC- $\text{H}_2\text{O}_2$  e 67,9% para NTC *pristine* com o SDS.

Embora tenha melhorado a dispersão dos nanotubos *pristine*, a adição do SDS não provocou o mesmo efeito nos nanotubos tratados. A presença do surfactante no meio fez com que os nanotubos sedimentassem. Acredita-se que esse comportamento é devido ao maior grau de funcionalização da superfície desses nanotubos, com grupamentos carboxílicos e hidroxílicos. Com um maior número de grupamentos sobra menos espaço para o surfactante recobrir a superfície dos NTCs, via interações apolares. É possível ainda que ocorra interação entre esses grupos funcionais e o sulfato do SDS, deixando a parte hidrofóbica em contato com a água, diminuindo a interação NTC-solvente, levando à precipitação dos NTCs. Além disso, um aumento na quantidade de SDS livre no meio pode resultar na redução das forças de repulsão eletrostáticas entre os nanotubos devido à formação de uma quantidade muito grande de micelas de SDS na solução aquosa, aumentando a pressão osmótica em torno dos aglomerados de NTC e criando uma força de atração, favorecendo a sedimentação.<sup>[134]</sup>

Visando determinar a estabilidade das diferentes dispersões de NTCs com o tempo, estas foram monitoradas por UV-Vis pelo período de 120 horas. A estabilidade de todas as dispersões é ilustrada através de gráficos que relacionam a absorbância em 260 nm em função do tempo (Figura 17).



**Figura 17:** Evolução da estabilidade das dispersões coloidais de NTCs em função do tempo.

Os comportamentos gerais de concentração de NTCs dispersos *vs.* tempo apresentam características distintas para os diferentes tipos de NTCs avaliados, como



mostra a Figura 17. Nessas curvas é possível observar, em alguns pontos, pequenos aumentos da absorbância em função do tempo, efeito inverso ao esperado. Tal aumento é interpretado como um erro intrínseco ao procedimento experimental de cerca de 5%.<sup>[133]</sup>

Nota-se que nanotubos de carbono sem nenhuma forma de tratamento químico e sem a adição de um agente tensoativo apresentam baixa dispersidade em meio aquoso. Os tratamentos oxidativos inicialmente melhoraram bastante a dispersão desses nanotubos que, no entanto, não permanecem estáveis por muito tempo, chegando a perder após 120 h, 58% e 41% do sinal inicial de absorbância, respectivamente, nos tratamentos com H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> e mistura de ácidos. Mesmo após esse decaimento a absorbância final das dispersões NTC-HNO<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, com exceção da dispersão NTC-HNO<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-SDS, foi superior às absorbâncias obtidas nas demais dispersões.

A adição do SDS, exceto na dispersão contendo nanotubos tratados com peróxido, proporcionou melhoras na dispersidade dos NTCs e principalmente na estabilidade dessas dispersões. Como podemos observar na Figura 17, as primeiras duas horas as dispersões contendo SDS apresentaram decaimentos do sinal inicial de absorbância de 33%, 34% e 45%, respectivamente, para as dispersões NTC *pristine*-SDS e NTC-HNO<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>/SDS e NTC-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-SDS. Depois disso observa-se uma estabilidade até aproximadamente 60 horas, seguido de uma pequena variação e uma nova região de estabilidade.

Os sistemas que apresentaram melhor estabilidade no final de 48 horas (previsão de tempo máxima para a secagem dos filmes dos nanocompósitos) foram: NTC-SDS, NTC-HNO<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> e NTC-HNO<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-SDS. Dentre essas foram escolhidas as dispersões NTC-SDS e NTC-HNO<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> sem surfactante, para serem utilizadas na síntese dos nanocompósitos com os látices. A escolha de um nanotubo com e outro sem a presença do surfactante é interessante para avaliar o efeito do SDS e da funcionalização na interação polímero nanotubo.

## **4.2 Nanocompósitos**

### ***4.2.1 Preparo dos Nanocompósitos: Otimização de processo***

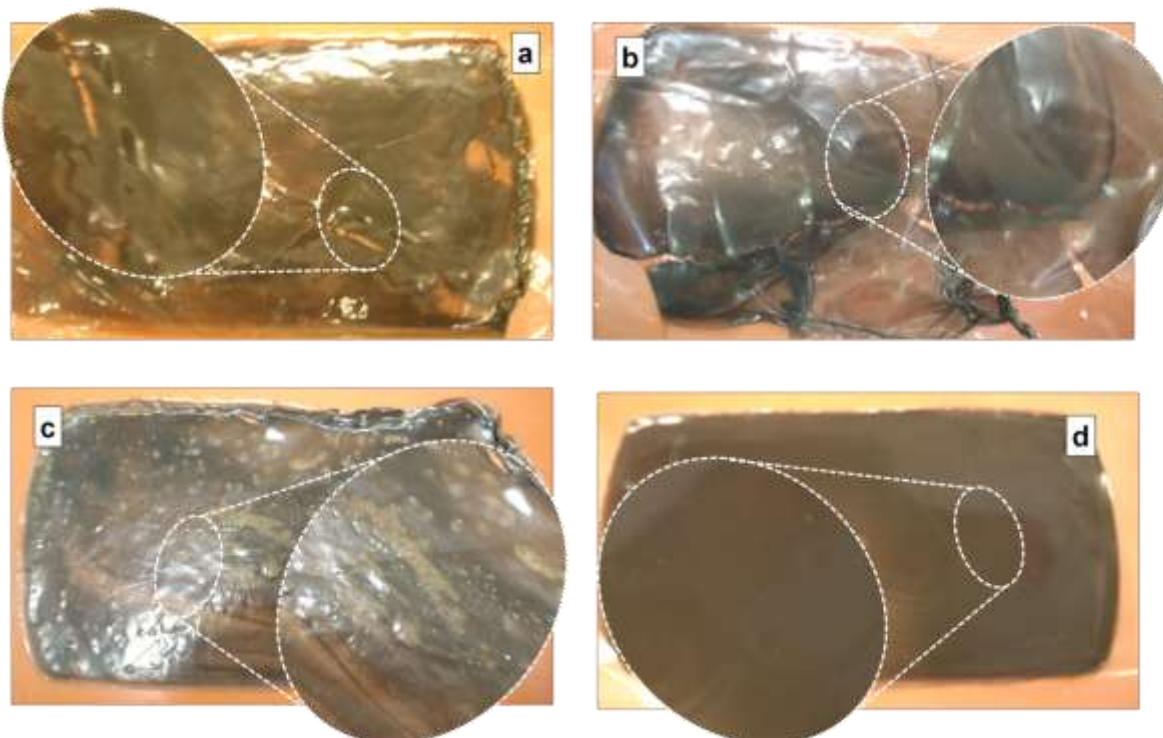
Como já mencionado, neste trabalho empregou-se a chamada tecnologia do látex e remoção do solvente por evaporação (*casting*), onde os nanocompósitos são preparados a partir da mistura de proporções adequadas das dispersões aquosas de nanotubos de carbono e do látex.

Visando a preparação de um material com propriedades adequadas, uma das etapas mais importante nesse trabalho consistiu na otimização da metodologia empregada no preparo dos nanocompósitos. Foram estudados diversos fatores nas condições de preparo, de secagem e processamento dos nanocompósitos, tais como: viscosidade da mistura, agitação magnética (tempo e velocidade), tempo de ultra-som, tipo de molde utilizado, temperatura e tempo de secagem. Esses estudos foram realizados primeiramente nos compósitos preparados com o látex de borracha natural, e a partir das condições otimizadas para esse látex, adaptações foram realizadas na preparação dos nanocompósitos de látex acrílico.

Para avaliar as condições de preparo e secagem do material com borracha natural foram preparados diversos filmes, com proporções (em massa) água deionizada: látex de 0,5:1; 1:1 e 2:1; sonicados durante 30 minutos ou 1h; e secos em estufa a 50 ou 70°C. A velocidade de agitação magnética foi fixada em 2000 rpm, pois velocidades acima de 2000 rpm resultaram na formação de muitas bolhas, implicando em um longo tempo de sonicação pós-agitação. Os tempos de agitação avaliados foram 1 e 3 h.

A Figura 18 mostra imagens de alguns dos filmes do tipo 0,1NRP, obtidos nesse estudo de otimização. A Figura 18a mostra um filme preparado utilizando uma proporção de H<sub>2</sub>O: látex de 0,5:1, agitação de 1h e seco a 50°C por 24h. A Figura 18b, um filme com uma proporção H<sub>2</sub>O: látex de 2:1, agitação por 1h e secagem a 50°C por 48h. A Figura 18c proporção H<sub>2</sub>O: látex de 1:1, agitação de 3h e seco a 70°C durante 24h e por fim na Figura 18d um filme preparado com H<sub>2</sub>O e látex proporção de 1:1 e agitação de 3h, com uma secagem a 50°C por 24h. Todas as misturas foram sonicadas durante uma hora, após a agitação, para remoção de bolhas formadas durante este processo. Observando as diferentes características dos nanocompósitos mostrados na Figura 18, vemos claramente a importância de um rigoroso controle nas condições de síntese.

A viscosidade da mistura, controlada pela quantidade de água adicionada ao meio, está diretamente relacionada ao tempo de secagem do material, e consequentemente à sedimentação dos NTCs. Como podemos observar na Figura 18a, uma baixa relação água: látex, visando uma secagem mais rápida do material, não leva à formação de um filme de boa qualidade. A água adicionada está envolvida na etapa de dispersão dos NTCs, dessa forma pouca água resulta em uma má dispersão dos nanotubos na matriz, favorecendo a sua aglomeração afetando diretamente a homogeneidade do filme.

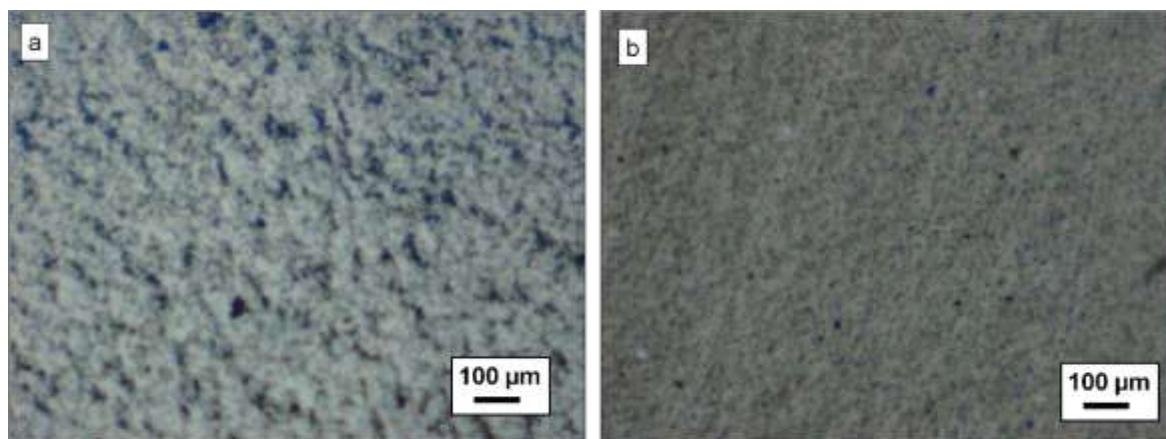


**Figura 18:** Imagem do filme 0,1NRP preparado com: (a) proporção  $H_2O$ : látex de 0,5:1, agitação de 1h e secagem a  $50^\circ C$  por 48h; (b) proporção  $H_2O$ : látex de 2:1, agitação 1h e secagem a  $50^\circ C$  por 24h; (c) proporção  $H_2O$ : látex de 1:1, agitação de 3h e secagem a  $70^\circ C$ ; (d) proporção  $H_2O$ : látex de 1:1, agitação de 3h e secagem a  $50^\circ C$ .

O grande aumento do volume de água utilizada (proporção água: látex 2:1), como mostra a Figura 18b, embora melhore a dispersão dos NTC, também não leva à formação de um bom filme, devido ao maior tempo necessário para secagem do nanocompósito, o que também favorece o processo de sedimentação dos NTCs. A melhor proporção água: látex encontrada foi de 1:1 (Figura 18d).

Além da viscosidade do meio, um fator importante a ser considerado é a temperatura de secagem do material. A secagem em temperaturas de acima de  $50^\circ C$ , embora mais rápida, resultou na formação de filmes não uniformes e com muitas bolhas, como mostra a Figura 18c. Essas bolhas aparecem devido à dificuldade de evaporação do solvente causada pela formação de uma película sobre o filme no início da secagem.

O tempo e a velocidade de agitação magnética influenciam diretamente na qualidade da dispersão dos nanotubos na matriz. Esse efeito pode ser claramente observado nas imagens da Figura 19, que mostra imagens de microscopia óptica obtida para dois filmes do tipo 0,1NRP preparados com agitação de 2000 rpm por (a) 1h e (b) 3h, secos a  $50^\circ C$  por 24h.



**Figura 19:** Imagens de microscopia óptica de dois filmes 0,1 NRP preparados com diferentes tempos de agitação magnética (a) 1h e (b) 3h.

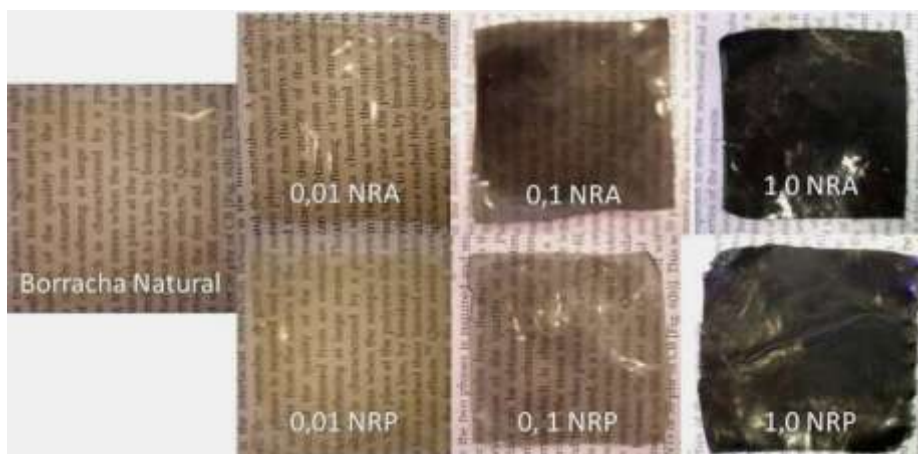
Na primeira imagem (Figura 19a) uma larga presença de aglomerados (regiões escuras) ao longo do filme é observada, indicando uma dispersão pobre dos NTC no polímero. Quando olhamos para a Figura 19b, onde a mistura foi agitada por um período maior, uma significativa melhora na homogeneidade do filme pode ser observada, indicando que longos tempos de agitação são capazes de proporcionar filmes de melhor qualidade e consequentemente com melhores propriedades.

Dessa forma as condições ótimas para a preparação de nanocompósitos de nanotubos de carbono e látex de borracha natural foram as seguintes: proporção água deionizada: látex de 1:1 ( $\text{m.m}^{-1}$ ); agitação magnética a 2000 rpm durante 3h e temperatura de secagem de 50°C por 24 h

Na preparação do nanocompósitos envolvendo o látex acrílico com exceção da temperatura de secagem, que foi fixada em 70°C, as demais condições foram mantidas as mesmas otimizadas para a borracha natural.

#### ***4.2.2 Nanocompósitos com Látex de Borracha Natural: Caracterização estrutural***

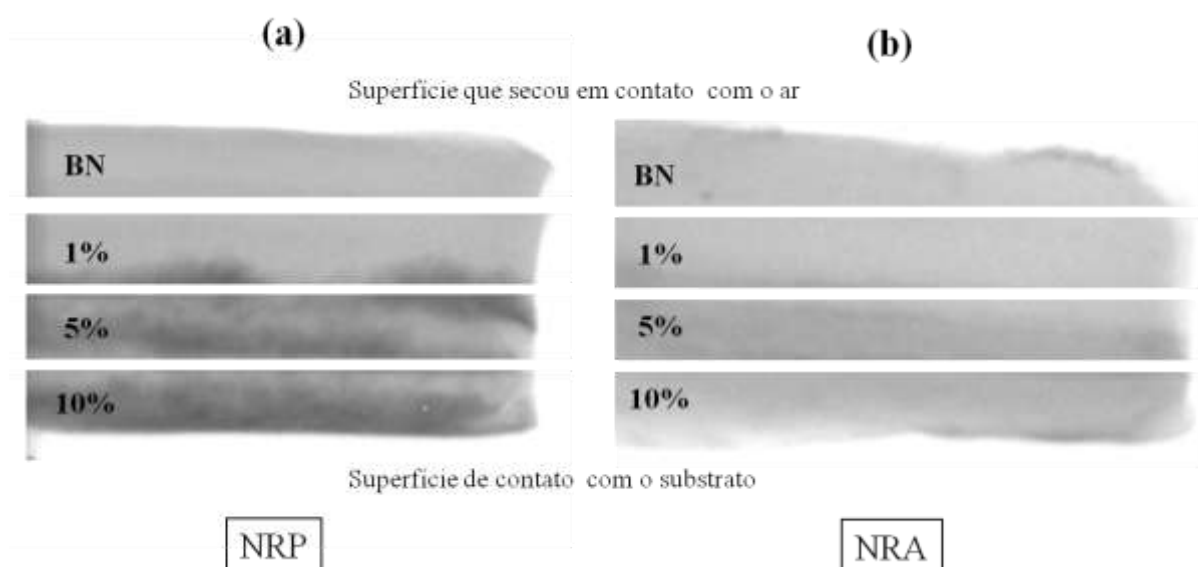
As amostras apresentam-se na forma de filmes de cerca 0,5 mm de espessura, visivelmente homogêneas. Alguns filmes de 5×5 cm foram fotografados e suas imagens estão na Figura 20.



**Figura 20:** Fotografias da borracha natural pura e de filmes nanocompósitos.

Os filmes menos concentrados são translúcidos e possuem transparência de contato, indícios da boa dispersão do NTC na matriz. A presença de aglomerados micrométricos causaria o espalhamento de luz, resultando em opacidade e o aparecimento de pontos mais escuros em determinadas regiões do material. Acima de 1% os nanocompósitos são opacos e visualmente semelhantes à borracha vulcanizada.

Buscando compreender melhor essa distribuição de NTC nas amostras, as mesmas foram submetidas a análises por diversas técnicas microscópicas e por microtomografia de raios X. A Figura 21 apresenta imagens microtomográficas de seções transversais dessas amostras.



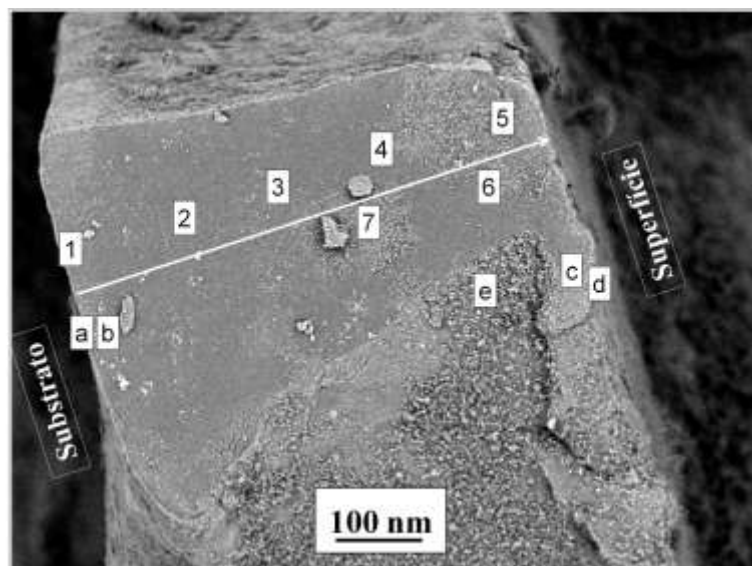
**Figura 21:** Microtomografia de seções transversais de: (a) laminado de amostras NRA, (b) laminado de amostras NRP, contendo 1, 5 e 10% de NTC em massa. Regiões com maior densidade de NTC estão representadas na região escuras nas imagens (NR - filme puro de borracha natural). Filmes com 0,5 mm de espessura.

A microtomografia de raios X foi utilizada para investigar a existência de agregados de NTC nos nanocompósitos. Para esta análise, o topo dos filmes nanocompósitos foi unido a um filme de borracha natural pura, utilizado como referência.

As variações de contraste ao longo dessas seções transversais são facilmente visíveis, indicando as diferenças de concentração de NTC ao longo dos filmes. Essas diferenças são bastante evidentes porque os NTCs contendo Fe possuem maior densidade eletrônica, absorvendo dessa forma mais raios X que o polímero. Em ambas as amostras ocorrem algum decréscimo na homogeneidade dos filmes em função do aumento do teor de NTC na amostra. Entretanto é evidente que nos nanocompósitos preparados com os nanotubos tratados com ácido (NRA, Fig. 21b), os NTCs estão muito mais homogeneamente distribuídos que no caso das amostras NRP, onde se observa uma maior densidade na região central dos filmes, sendo que para os nanocompósitos mais concentrados vê-se ainda que ocorre sedimentação dos NTC durante o processo de secagem. É provável que essa sedimentação esteja relacionada à baixa viscosidade do látex, aliado ao lento processo de secagem dos filmes. Como visto no capítulo anterior uma secagem mais rápida do filme mostrou-se inviável. Quando realizada uma secagem a uma temperatura mais elevada ocorre a formação de uma película sobre o filme que dificulta a evaporação do solvente, resultando na formação de um filme não uniforme e com muitas bolhas. Um aumento da viscosidade da mistura poderia ser alcançado diminuindo-se o volume de água na síntese dos filmes. No entanto, uma vez que a água adicionada está envolvida na etapa de dispersão dos NTCs, esse procedimento favorece o aparecimento de aglomerados, fator que afeta diretamente a homogeneidade e consequentemente as propriedades do material.

Para uma avaliação mais precisa da região interfacial, foram obtidas imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV), elétrons retroespalhados e mapas elementares (EDS) de regiões transversais das amostras 1,0NRP e 1,0NRA seccionadas por criomicrotomia. As características estruturais dos nanocompósitos do tipo NRP e NRA serão discutidas separadamente.

A Figura 22 mostra uma imagem panorâmica de MEV do nanocompósito 1,0 NRP. A porção mais lisa representa a região de desbaste transversal das amostras. A seta aponta o sentido no qual foi realizado a varredura, já os números e as letras representam regiões analisadas em detalhe. A varredura foi realizada no sentido da região do filme que ficou em contato com o substrato durante a secagem até a superfície.

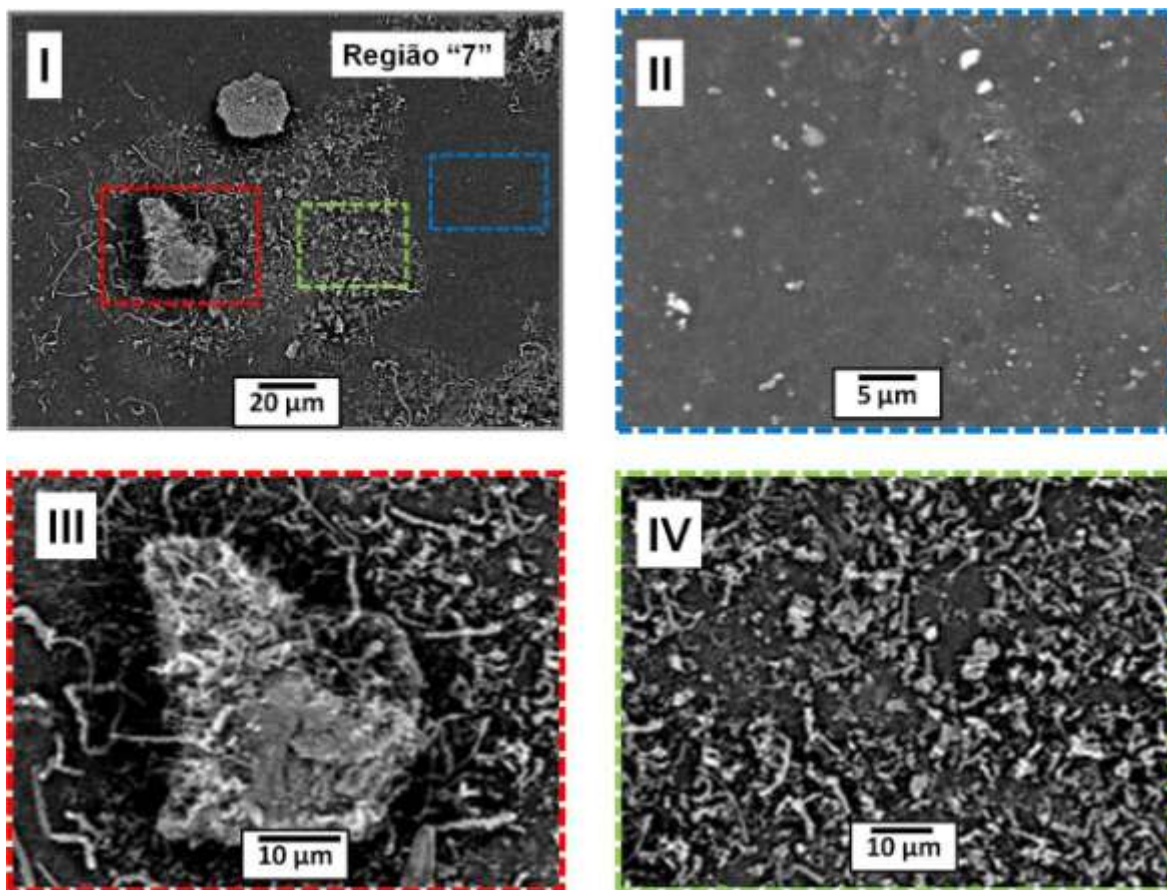


**Figura 22:** Imagem panorâmica de MEV da secção de corte transversal do nanocompósito 1,0NRP.

Nestas imagens usou-se o contraste de composição, pois o coeficiente de emissão dos elétrons retroespalhados está diretamente relacionado com o número atômico. Assim as substâncias formadas por elementos de maior número atômico aparecem mais claras que aquelas formadas por elementos com número atômico menor.

De uma maneira geral observa-se que existe uma distribuição heterogênea dos nanotubos ao longo da secção transversal da amostra. Essa distribuição pode ser mais bem observada na Figura 23-I. Essas imagens representam a parte visivelmente mais heterogênea da região seccionada. A área mais lisa (Figura 23-II) apresenta inúmeros nanotubos cortados transversalmente e pequenos cristais. A outra região (Figura 23-IV) contém nanotubos dispostos paralelamente à secção de corte, grandes cristais e pequenos bandos de NTC. Isso mostra que os nanotubos não apresentam uma orientação preferencial no interior do filmes. Mostra também que os mesmos apresentam-se bem dispersos, com raras aglomerações.



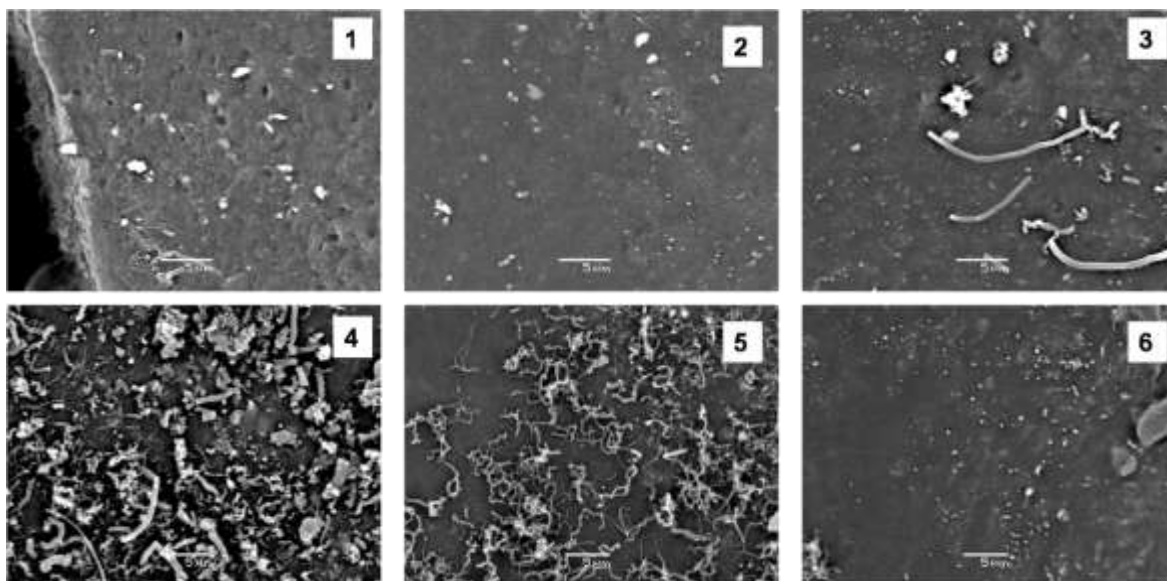


**Figura 23:** Imagens de MEV do nanocompósito contendo 1,0 NRP: (I) Região “7”; (II) região demarcada em azul na imagem I; (III) Detalhe da região marcada em vermelho na imagem I, mostrando um cristal de  $\text{CaSO}_4$  e (IV) região demarcada em verde na imagem I, evidenciando a presença de NTC fragmentados e pequenos cristais de  $\text{CaSO}_4$ .

Os cristais brilhantes observados na amostra (Figura 23-III) referem-se a cristais de sulfato de cálcio ou sódio, largamente presentes em amostras de borracha natural, podendo chegar até a 0,5 mm de comprimento. <sup>[98]</sup>

As imagens da Figura 24 mostram a morfologia do nanocompósito em diferentes pontos varridos da amostra ao longo do corte, identificados na Figura 22.

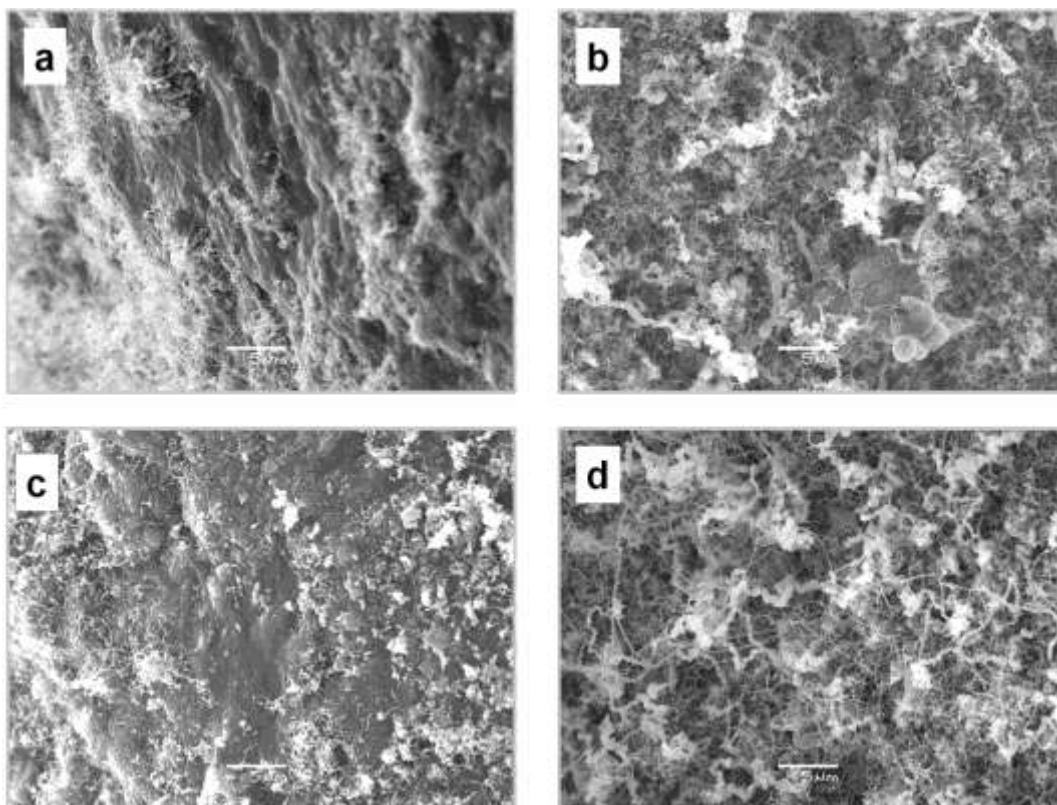




**Figura 24:** Imagens de MEV em diferentes pontos varridos da amostra ao longo do corte transversal representado mostrado na imagem panorâmica (Figura 22).

Na região 1 (borda do filme), diretamente em contato com o substrato de secagem, é possível observar alguns cristais de sulfato de cálcio/e ou sódio (pontos mais claros da imagem), fragmentos de NTC e buracos resultantes do arraste de grandes NTC durante a microtomia. O fato de grandes NTC terem sido “arrancados” pode, indicar que estes nanotubos de maiores dimensões não estão bem aderidos à matriz polimérica como os outros nanotubos. Características semelhantes já foram descritas para nanocompósitos envolvendo MWCNTs e látex acrílico.<sup>[108]</sup> Nas regiões 2 e 3, mais limpas, observa-se a presença de poucos cristais e NTC cortados transversalmente. Na área 3 é possível ver ainda a presença de grandes nanotubos (com diâmetros que chegam a 500 nm) “*soltos*”. A próxima região contém uma grande quantidade de fragmentos de nanotubos, alguns feixe NTCs incorporados ao polímero.

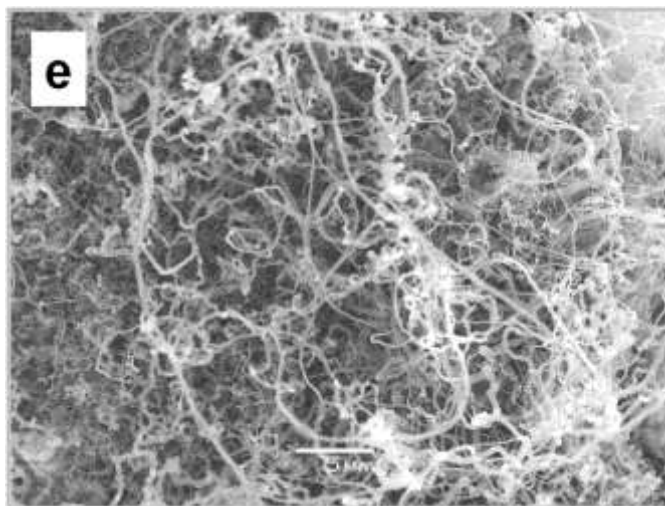
Os pontos 5 e 6 estão localizados na borda da superfície de secagem do filme. Na região 5 se vê claramente a presença uma maior quantidade de nanotubos dispostos horizontalmente. Na imagem 6 podemos perceber a existências de duas regiões, uma contendo somente polímero (mais escura) e outra contendo nanotubos cortados transversalmente. Esse conjunto de imagens mostra a heterogeneidade na morfologia desse nanocompósito, onde nas regiões de borda é visível uma grande concentração de nanotubos. As imagens na Figura 25 mostram com maiores detalhes essas regiões.



**Figura 25:** Imagens de MEV das regiões de borda da área seccionada transversalmente do nanocompósito 1,0NRP mostradas na imagem panorâmica da Figura 25. (a, b) borda da superfície que secou em contato com o substrato e (c, d) borda da superfície que secou em contato com o ar (escala 5 $\mu$ m).

As imagens das Figura 25 “a” e “b” mostram a região de borda do filmes que secou em contato com o substrato, as Figura 25 “c” e “d” mostram a região de borda do filme que secou em contato com o ar. Nas Figura 25 “a” e “c” vêem-se regiões de transição entre áreas de maior e menor concentração de NTC nas bordas do filme. Nas Figura 25 “b” e “d”, limítrofe da borda, podemos ver uma grande quantidade de NTC, com os mais diversos tamanhos e espessuras, distribuídos uniformemente nas superfícies do filme.

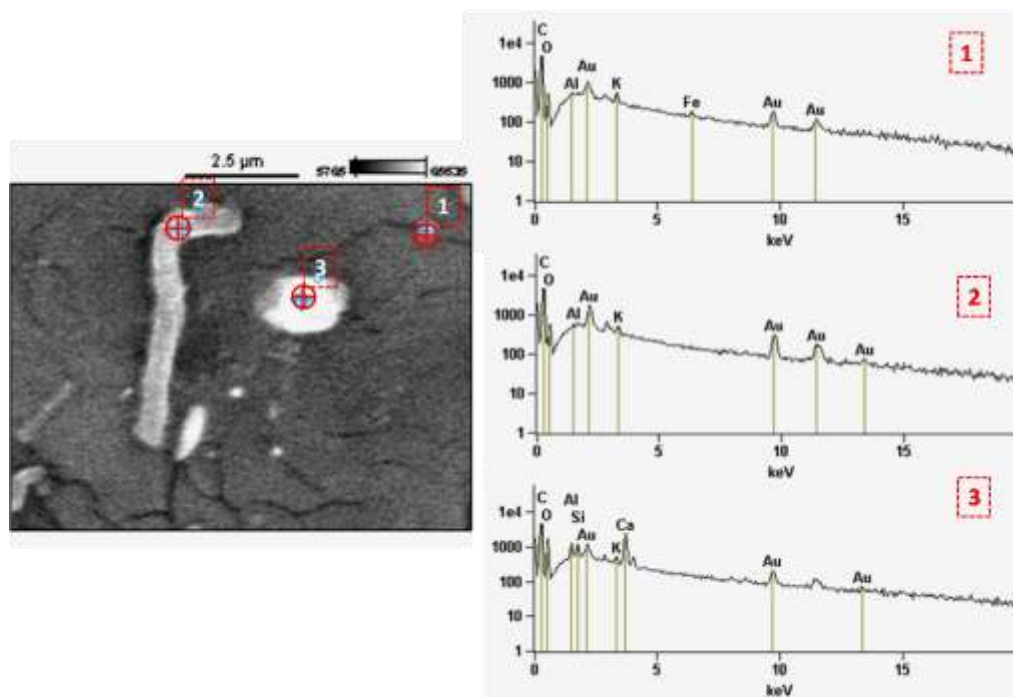
A Figura 26 apresenta uma região da amostra exposta em função do pré-corte realizado à temperatura ambiente, com uma lamina bisturi, representada pela região “e” na figura 22



**Figura 26:** Imagem de MEV da região “e” mostrada na imagem panorâmica (Fig.22) da amostra 1,0NRP exposta pelo pré-corte realizado com uma lamina bisturi à temperatura ambiente (escala 5μm).

Podemos observar nessa área uma densidade de NTC de maior tamanho. Uma das possibilidades é de que esse material seja oriundo do arraste da navalha de diamante durante a microtomia. No entanto, como essa morfologia se entende por toda a área seccionada pela lamina bisturi, e pelo fato de os NTC não estarem fragmentados, é mais provável que esses nanotubos foram arrancados da matriz durante o corte à temperatura ambiente, o que pode ser mais um indício de baixa adesão entre esses NTCs grandes e a matriz.

Buscando melhor compreender a distribuição elementar em diversas regiões da amostra, espectros pontuais de EDX foram obtidos. Os espectros referentes a diferentes pontos da amostra 1,0 NRP (utilizando 30kV) podem ser vistos na Figura 27. A região 1 corresponde a um NTC cortado transversalmente, onde foi possível detectar a presença do ferro encapsulado. A região 2 corresponde a um NTC provavelmente não preenchido, pois o ferro não foi detectado. A região 3 apresenta uma grande concentração de cálcio, e corresponde aos cristais brilhantes de  $\text{CaSO}_4$  já descritos anteriormente. O Au e o Pd observados no EDS estão associados com o material de metalização da amostra. Os demais elementos fazem parte da composição da borracha natural.

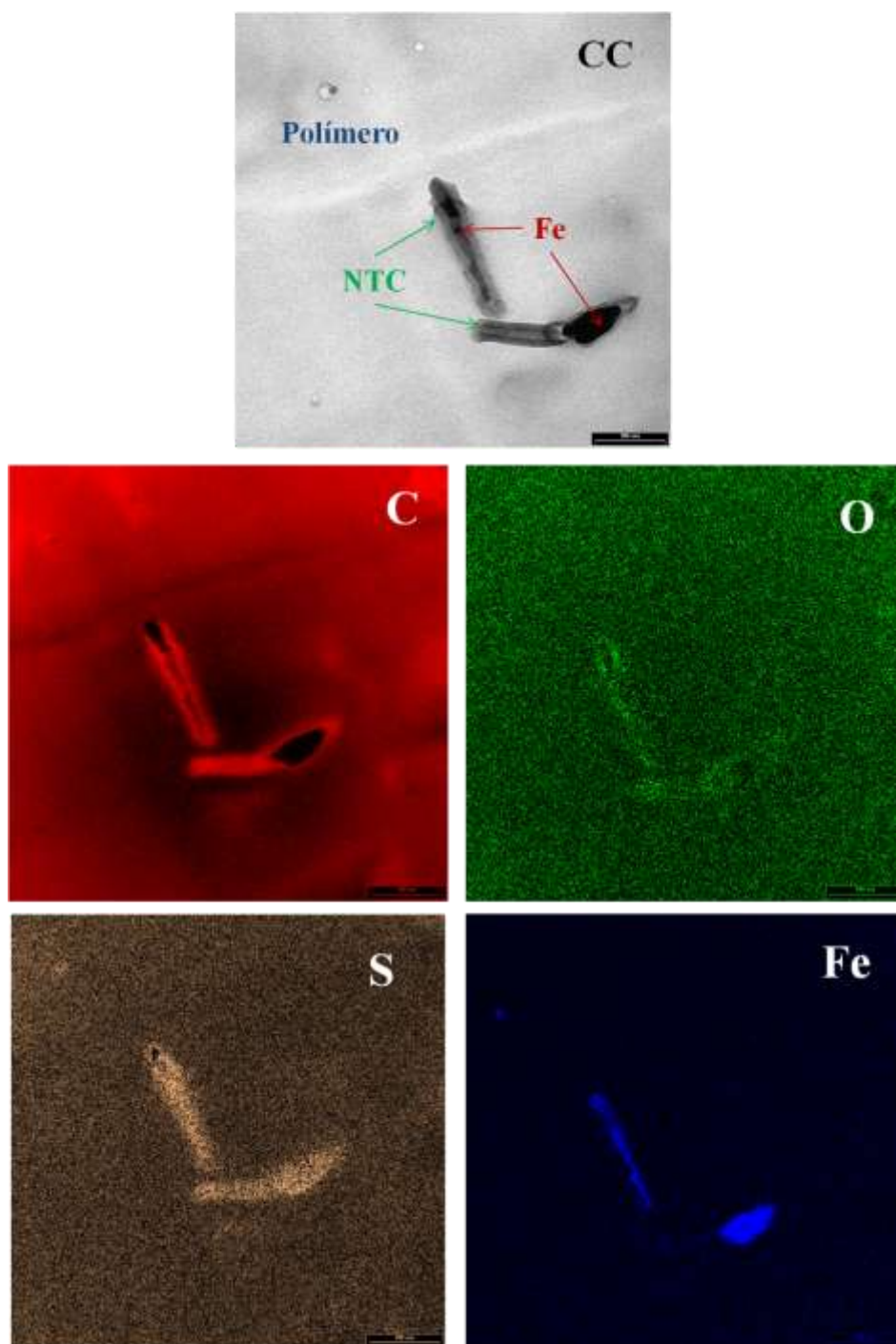


**Figura 27:** Imagem de MEV e espectros pontuais de EDS da amostra 1,0 NRP (30 kV).

A amostra 1NRP também foi analisada por microscopia eletrônica de transmissão, para a obtenção de imagens de campo claro (CC) e mapas elementares de carbono, enxofre, oxigênio e ferro (Figura 28). Mapas elementares ou imagens espectroscópicas (ESI), do inglês *electron spectroscopy image*, podem ser obtidos por TEM utilizando uma técnica chamada espectroscopia de perda de energia de elétrons (EELS), do inglês *electron energy loss spectroscopy*. Essa técnica está diretamente relacionada à perda de energia do feixe eletrônico incidente que interage com a amostra. Essa perda de energia é característica, dependendo dos elementos químicos que constituem a amostra. Esta energia é aproximadamente igual à energia de ligação do elétron em uma determinada camada eletrônica. Os elétrons que atravessam a amostra são dirigidos até o um filtro de energia, que os separa em função da energia cinética. Esta técnica permite identificar os elementos químicos presentes na amostra, dando informações detalhadas sobre o seu estado eletrônico e sobre suas ligações químicas.

Na Figura 28 estão presentes imagens de CC da amostra 1NRP, obtidas em filmes de  $\approx 100$  nm de espessura, seccionados por ultra-microtomia, assim como os mapas elementares de carbono, enxofre, oxigênio e ferro coletados nesta região. É possível observar na imagem de campo claro fragmentos de NTCs, como esperado. Mais uma vez, a imagem

elementar de ferro mostra claramente a presença desse elemento nos fragmentos de alto contraste encapsulados nos NTCs, como discutido anteriormente (Fig. 11).

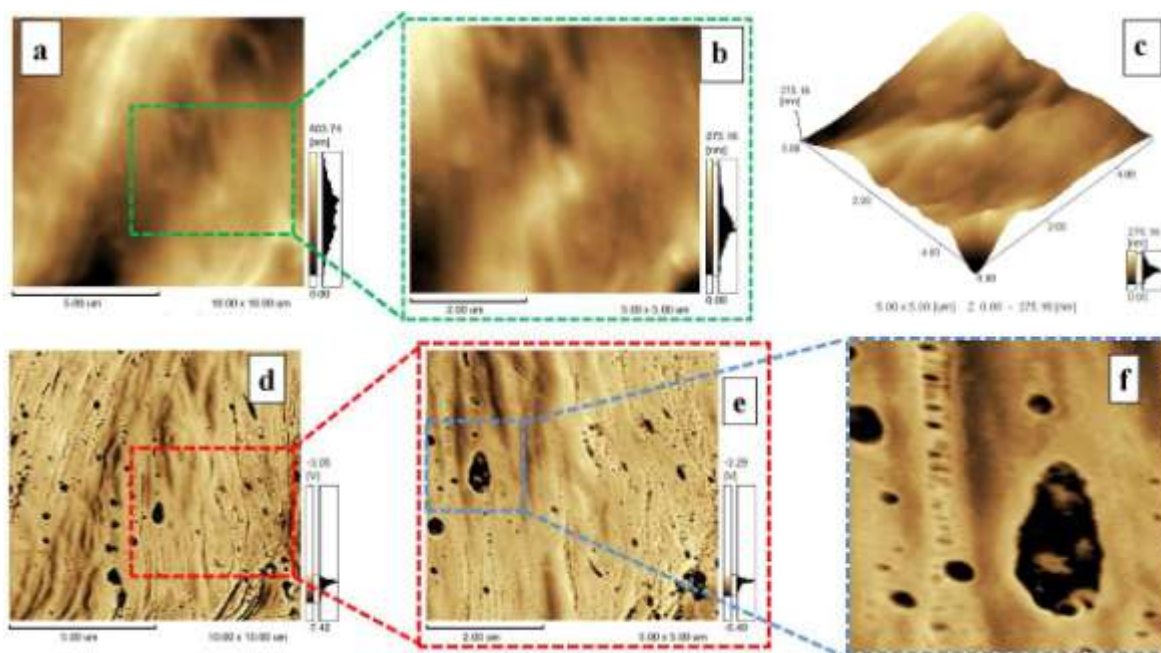


**Figura 28:** Imagem de campo claro e mapas elementares de carbono, oxigênio, enxofre e ferro da amostra 1,0NRP. Escala 100 nm.

Nas imagens de enxofre e oxigênio, podemos observar a alta concentração desses elementos ao redor dos nanotubos, indicando claramente que as moléculas de surfactante permanecem aderidas à sua superfície, fazendo uma ponte entre os NTCs e o polímero.

Estes dados sugerem que além de ajudar na dispersão dos NTCs, o SDS é um agente de fundamental importância na adesão NTC-polímero.

A Figura 29 mostra imagens de AFM nos modos topografia (a,b,c) e contraste de fase (d,e) da superfície do compósito 2,0 NRP fraturado em N<sub>2</sub> líquido. Nas imagens de contraste de fase foi escolhido o ângulo de fase de -90° entre a amplitude aplicada ao porta-amostra e a amplitude de saída para o fotodetector. Assim os domínios mais claros correspondem às regiões mais macias que os domínios mais escuros. A escala ao lado direito das imagens de contraste de fase representa a leitura de voltagem na saída do sinal para o fotodetector. Isso significa que leituras de menor voltagem indicam o adiantamento do sinal sobre regiões mais duras da amostra.<sup>[135]</sup> A imagem de contraste de fase (d) corresponde a mesma região cuja topografia está apresentada em (a), assim como os respectivos detalhes mostrados em (e) e (f). A imagem tridimensional (c) é o mesmo detalhe da imagem (a) mostrado bidimensionalmente em (b).



**Figura 29:** Imagens de AFM nos modos topografia (a) e contraste de fase (d) da superfície fraturada em N<sub>2</sub> líquido da amostra 2,0NRP (b) destaque da região mostrada em (a); (c) visão tridimensional da imagem mostrada em (b); (e) destaque da região mostrada em (d); (f) destaque da região mostrada em (e).

Nessas imagens é possível observar diferenças nas propriedades viscoelásticas da matriz e das partículas inseridas na massa polimérica, onde a matriz é mais mole que as partículas. A população de partículas é composta por pequenos fragmentos de NTCs

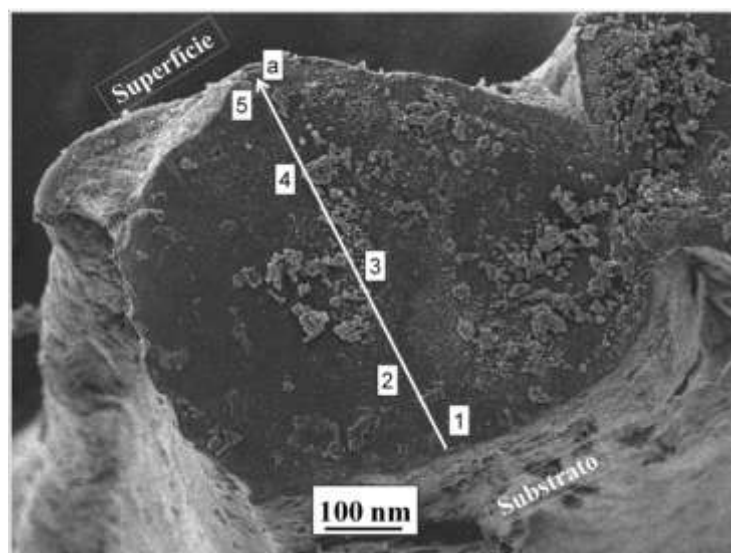


(possivelmente arrebatados ou ainda arrancados da matriz no momento da fratura), por outras formas de carbono e como visto anteriormente, por cristais de  $\text{CaSO}_4$ .

Nas imagens de topografia (Fig.29 b, c) é possível observar variações topográficas que quando observadas em modo contraste de fase (Fig 29e) podem ser facilmente associadas a fragmentos de NTCs “saindo” da superfície fraturada. Nas imagens de contraste de fase (Figs. 29 d, e,f) nota-se a presença de “ilhas” de polímero mais moles que nas outras regiões de polímero. Isto significa que durante a formação desse filme, componentes presentes no látex segregaram, distribuindo-se heterogeneamente ao longo do filme. Esse é um efeito comum na formação de filmes de látices e há vários relatos na literatura.<sup>[98, 136-137]</sup>

A seguir serão apresentadas as caracterizações estruturais dos nanocompósitos tipo NRA.

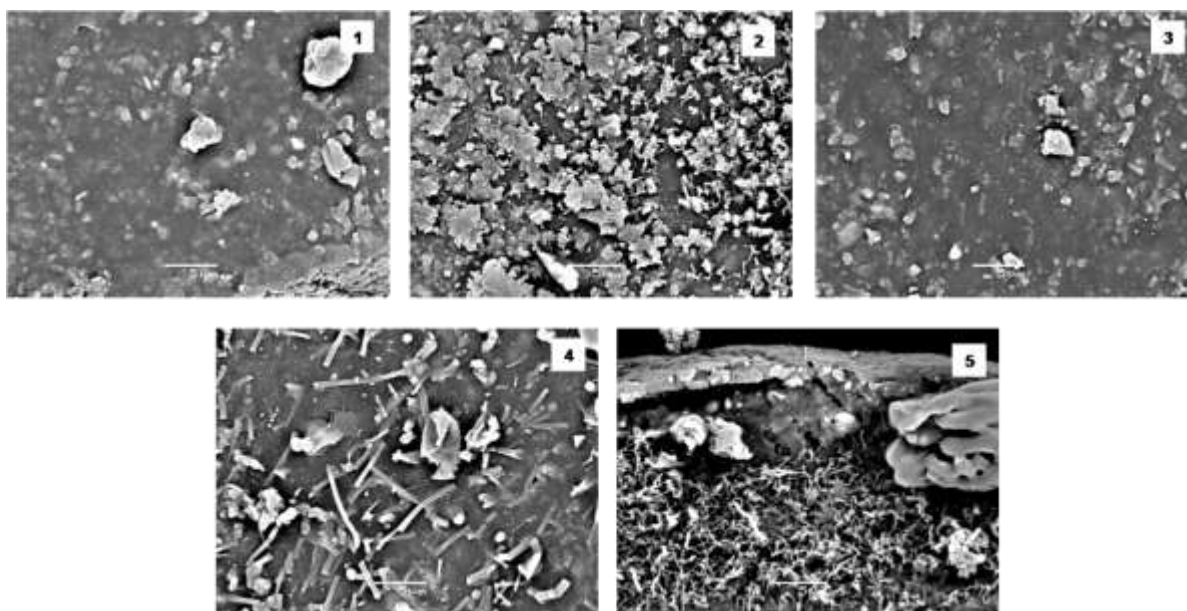
A Figura 30 mostra uma imagem panorâmica de MEV de elétrons retroespalhados do nanocompósito contendo 1% de nanotubos de carbono funcionalizados 1NRA. Mais uma vez, a porção mais lisa representa a região de desgaste transversal da amostra e a seta aponta o sentido no qual foi realizado a varredura. Os números e as letras representam regiões analisadas. A varredura foi realizada no sentido da região do filme que ficou em contato com o substrato durante a secagem até a superfície.



**Figura 30:** Imagem de MEV panorâmica da secção de corte transversal do nanocompósito 1,0 NRA.

De uma maneira geral observa-se que existe uma distribuição heterogênea dos nanotubos ao longo da secção transversal da amostra, semelhante à amostra NRP. As

imagens da Figura 31 mostram a morfologia do nanocompósito em diferentes pontos da amostra varridos ao longo do corte.



**Figura 31:** Imagens de MEV de diferentes pontos da secção de corte transversal do nanocompósito 1,0 NRA.

Podemos observar que as cinco regiões avaliadas são bastante distintas, todas ricas em fragmentos de NTC e cristais de  $\text{CaSO}_4$ , claramente observados na região “1”. O ponto 2 encontramos uma região confusa contendo, além de fragmentos da matriz arrastadas pela lamina durante a microtomia, pedaços de NTC. No ponto 3 é bastante semelhante ao 1, uma região mais “lisa” onde é possível observar a presença cristais de  $\text{CaSO}_4$  e pequenos fragmentos de NTCs incorporados à borracha. Na região 4 existe a presença de nanotubos de carbonos dispostos horizontalmente sobre o corte e outros incorporados à matriz polimérica.

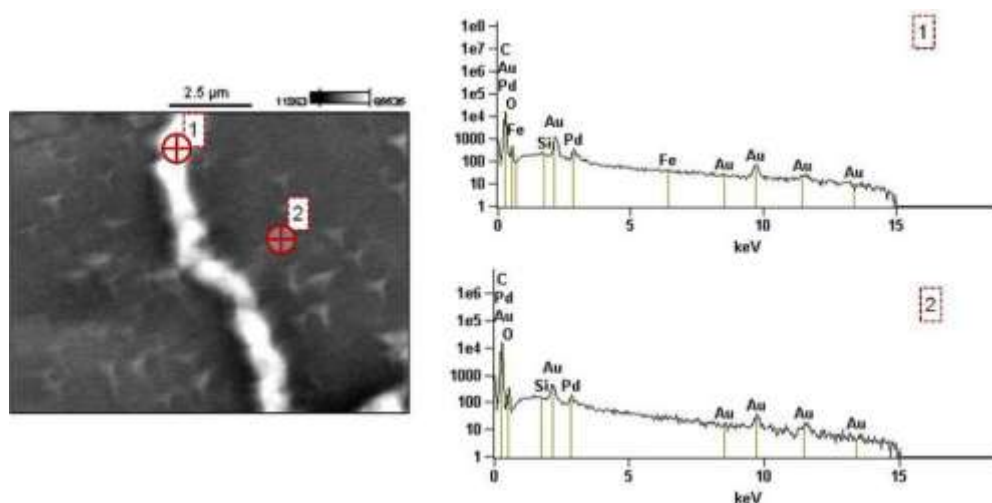
O ponto 5 mostra-se bastante interessante e para melhor compreensão da morfologia dessa região, uma área mais ampla em torno desse ponto foi varrida. A Figura 32 (na imagem panorâmica representada pela região “a”) mostra essa área, caracterizada por grandes diferenças morfológicas na superfície deste filme, onde se observa uma casca polimérica, uma rede de NTCs interconectados e uma zona de interdifusão, contando ainda com a presença de grandes cristais de  $\text{CaSO}_4$ .





**Figura 32:** Imagem de MEV panorâmica da secção de corte transversal do nanocompósito 1,0 NRA.

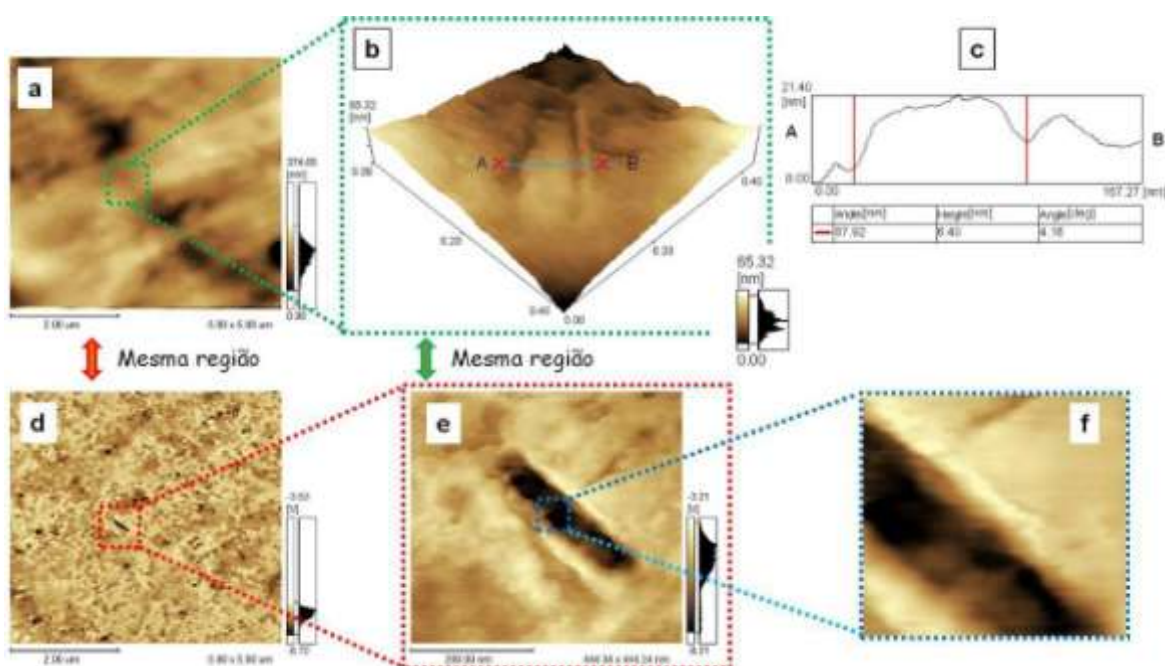
As análises de EDS dos nanocompósitos preparados com os nanotubos submetidos ao tratamento ácido apresentaram resultados bastante semelhantes aos obtidos para os nanocompósitos tipo NRP, como podemos ver nos espectros pontuais mostrados na Figura 33. A região 1 corresponde ao um nanotubo de carbono disposto paralelamente ao corte e preenchido por espécies de ferro, e a região 2, por sua vez, é correspondente à matriz, nela observam-se a majoritariamente a presença de carbono e oxigênio.



**Figura 33:** Imagem de MEV e espectros pontuais de EDS da amostra 1,0 NRA.

A Figura 34 mostra imagens de AFM nos modos topografia (a,b) e contraste de fase (d,e,f) da superfície do nanocompósito 1,0NRA fraturado em N<sub>2</sub> líquido.

Nessas imagens é possível observar diferenças nas propriedades viscoelásticas da matriz e das partículas inseridas na massa polimérica, onde a matriz é mais mole que as partículas. A população de partículas é composta por pequenos fragmentos de NTCs (possivelmente arreventados ou ainda arrancados da matriz no momento da fratura), e como visto anteriormente, por cristais de CaSO<sub>4</sub>.



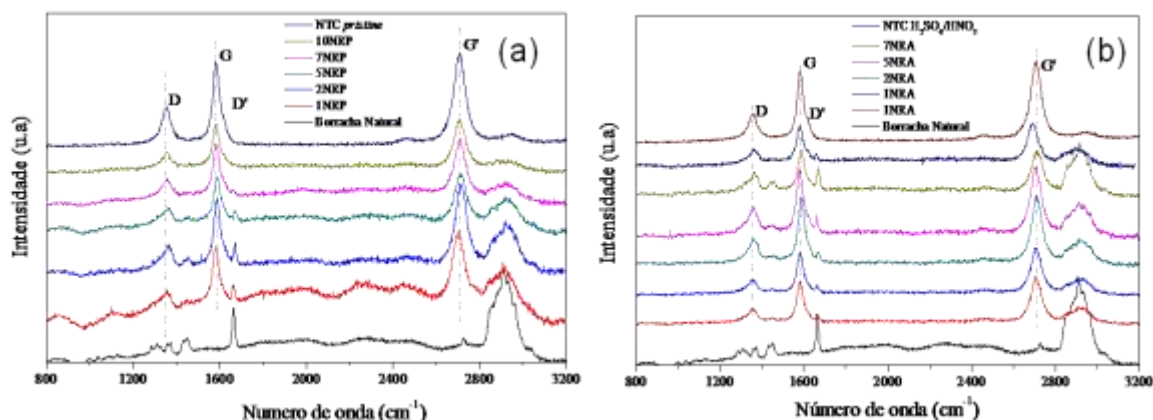
**Figura 34:** Imagens de AFM nos modos topografia (a,b) e contraste de fase (d,e,f) da superfície fraturada em N<sub>2</sub> líquido da amostra 1,0 NRA; (c) perfil topográfico da linha A-B (mostrado na Figura b) ;(f) destaque da região de interface polímero/NTC.

Na imagem de topografia (Figura 34b) é possível observar variações topográficas que quando observadas em modo contraste de fase (Figura 34e) podem ser facilmente associadas a um fragmento de NTC. As dimensões deste nanotubo, medidas entre os pontos A e B, corresponde a  $\approx 87$  nm (Figura 34c). Nota-se ainda que o NTC está totalmente recoberto por uma camada polimérica, indicio de uma boa adesão entre os dois componentes. Na Figura 34(e) nota-se que as regiões de contorno, ou seja, as regiões de contato entre os NTCs e polímero (parte clara, detalhe Figura 34f) são ainda mais macias que outras regiões, indicando que a adesão entre o NTC se dá por um componente da borracha que possui uma menor rigidez que a do restante do meio, muito provavelmente esse componente seja o próprio polímero, sem a interferência dos outros componentes

(proteínas, sais, etc.). Esta consideração se justifica uma vez que o poli (cis-1,4-isopreno) é o componente de menor viscoelasticidade presente no material.

#### 4.2.3 Nanocompósitos com Látex de Borracha Natural: Caracterização espectroscópica

A utilização de técnicas de espectroscopias vibracionais permite a elucidação de parte dos mecanismos de interações existentes entre a matriz polimérica e os nanotubos de carbono. A espectroscopia Raman, por exemplo, através dos deslocamentos das bandas dos NTCs (D, G e G') discutidas na página 33, fornece dados sobre a qualidade de dispersão dos nanotubos no polímero e sobre a transferência de *stress* da matriz para o NTC. A Figura 35 mostra o conjunto de espectros Raman da borracha natural pura, dos nanocompósitos, tipo NRP, juntamente com o dos nanotubos de carbono *pristine* (Figura 35a) e dos nanocompósitos tipo NRA e dos nanotubos de carbono submetidos ao tratamento ácido.(Figura 35b)



**Figura 35:** Espectros Raman (800 a 3200  $\text{cm}^{-1}$ ) da borracha natural, nanocompósitos (a) tipo NRP, juntamente com o dos nanotubos de carbono *pristine* e (b) tipo NRA e dos nanotubos de carbono submetidos ao tratamento ácido.

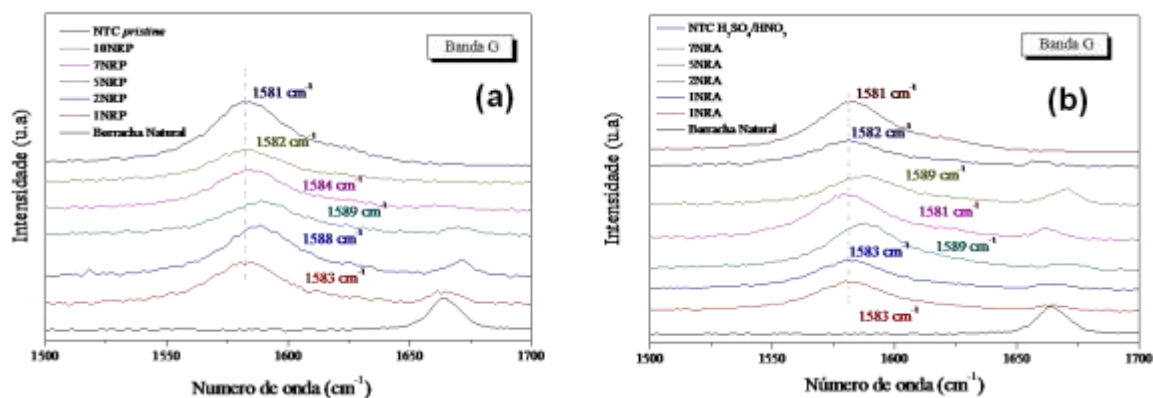
Como podemos observar na Figura 35 o espectro da borracha natural apresenta bandas características do poli(cis-1,4-isopreno) (Tabela 7). Os espectros dos nanotubos de carbono *pristine* e tratados apresentam todas as bandas características dos NTCs (as bandas D, G, D' e G', discutidos anteriormente). Os espectros dos nanocompósitos, por sua vez, apresentam uma mistura entre as bandas características dos dois componentes.

A Tabela 7 apresenta a atribuição tentativa das principais bandas observadas nos espectros da borracha natural e nos nanocompósitos.

**Tabela 7:** Atribuições tentativas das bandas identificadas nos espectros Raman observadas nas amostras de nanocompósitos de borracha natural.<sup>[138]</sup>

Número de onda	Atribuição tentativa
3033	$\nu$ (=CH)
2957	$\nu_{\text{ass}}$ (-CH <sub>3</sub> )
2929	$\nu$ em fase (-CH <sub>2</sub> )
1662	$\nu$ (C=C)
1335	Banda D (NTCs)
1580	Banda G (NTCs)
2655	Banda G' (NTCs)
1550	Amida $\nu$ (CN) + $\delta$ (NH)
1450	$\delta_{\text{ass}}$ (-CH <sub>3</sub> )
1369	$\gamma_{\text{wag}}$ (-CH <sub>2</sub> )
1321	$\delta$ (=CH) no plano
1308	$\delta$ (=CH) no plano
1130	$\nu$ (C-C) <i>cis</i>
1070	$\nu$ (C-CH <sub>3</sub> )
996	$\gamma$ (-CH)
889	$\delta$ (-CH)

Na Figura 35 é possível observar que a incorporação dos NTCs faz com que algumas bandas relativas ao polímero puro sejam suprimidas frente àquelas associadas aos NTCs (bandas D, G e G') que são muito mais intensas do que os da matriz, devido a efeitos de ressonância e absorção.<sup>[139]</sup> Ainda nos mesmos espectros são observados deslocamentos, das bandas de NTCs nos nanocompósitos para maiores números de onda, que podem ser explicados pela desagregação dos bandos de NTCs e sua subsequente dispersão na matriz polimérica, como consequência da penetração das cadeias poliméricas por entre os agregados de NTCs durante a mistura.<sup>[66]</sup> Os deslocamentos da banda G, mostrados detalhadamente na Figura 36, são atribuídos às forças de compressão do polímero sobre os NTCs. Estes deslocamentos, de até 8 cm<sup>-1</sup>, foram também descritos em outros trabalhos na literatura envolvendo matrizes elastoméricas, onde deslocamentos de até 13 cm<sup>-1</sup>, foram observados para nanocompósitos contendo 1% em massa de NTC.<sup>[140]</sup>

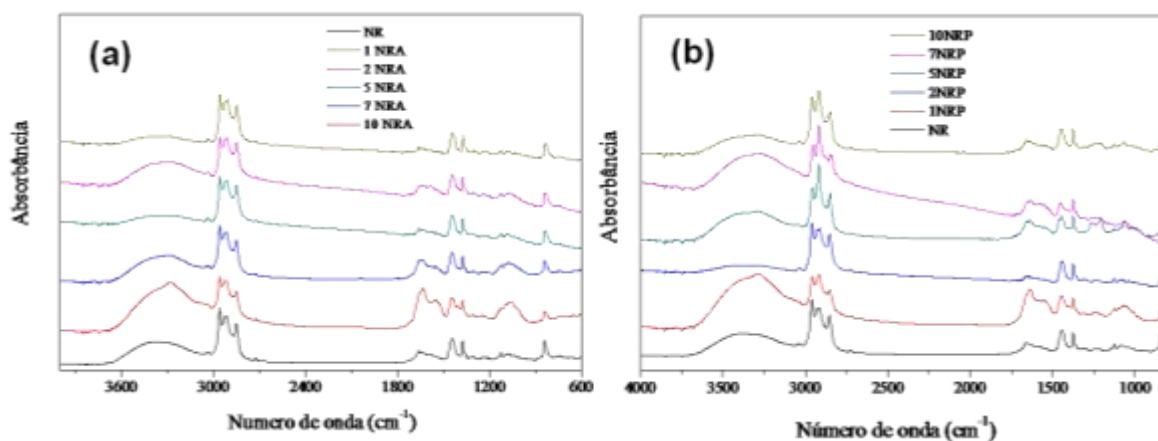


**Figura 36:** Espectros Raman (1500 a 1700  $\text{cm}^{-1}$ ) da borracha natural, nanocompósitos (a) tipo NRP, juntamente com o dos nanotubos de carbono *pristine* e (b) tipo NRA e dos nanotubos de carbono submetidos ao tratamento ácido

Outra característica observada em nosso trabalho é que os deslocamentos não se mostraram diretamente relacionados à porcentagem de nanotubos na matriz, mas sim ao grau de dispersão dos NTCs na região avaliada por Raman.

Nanocompósitos poliméricos contendo carbono como material de preenchimento são opticamente opacos e consequentemente difíceis de analisar através de FTIR usando a técnica de transmissão, a menos que as medidas sejam feitas com filmes ultrafinos (50-100  $\mu\text{m}$ ). Nesse sentido, o método de refletância total atenuada (ATR) tem se mostrado bastante adequado, uma vez que para a realização das medidas não é necessário nenhuma forma de preparo prévio da amostra.

A Figura 37 apresenta os espectros de FTIR-ATR obtidos da borracha pura e das amostras de nanocompósitos obtidos na região de 4000 a 600  $\text{cm}^{-1}$  e normalizados em função da intensidade da banda em 1375  $\text{cm}^{-1}$ .



**Figura 37:** Espectros de FTIR-ATR da borracha natural e dos nanocompósitos tipo (a) NRA; (b) NRP.

A atribuição tentativa das principais bandas observadas nos espectros está sumarizada na Tabela 8.

**Tabela 8:** Frequências e atribuições tentativas das bandas identificadas nos espectros de FTIR para grupos funcionais observados nas amostras.

Número de onda	Atribuição tentativa REF
3382	$\nu_s$ N-H livre
3389	$\nu_s$ O-H (ponte de hidrogênio)
3280-3300	$\nu_s$ N-H formando ponte de H
2960-2725	$\nu_{ass}$ e/ou $\nu_s$ do C-H em -CH <sub>3</sub> e -CH <sub>2</sub>
1680	Amida $\nu$ C=O livre, em ambiente hidrofóbico
1663	$\nu_s$ C=C
1643	$\nu_{ass}$ C=O de ânion carboxilato, -COO- de ácido graxo ou também $\nu$ C=O ligado em ponte H
1641	$\nu$ C=O ligado em ponte H com água
1633	$\nu$ N-H ligado a C=O em ponte H
1565,1583	$\nu_{ass}$ C=O de COO- de proteínas
1534, 1555	$\nu_{ass}$ C=O de COO- interagindo com metais
1548	Amida $\nu(CN)+\delta(NH)$
1448- 1358	$\delta$ de -CH <sub>2</sub> e -CH <sub>3</sub>

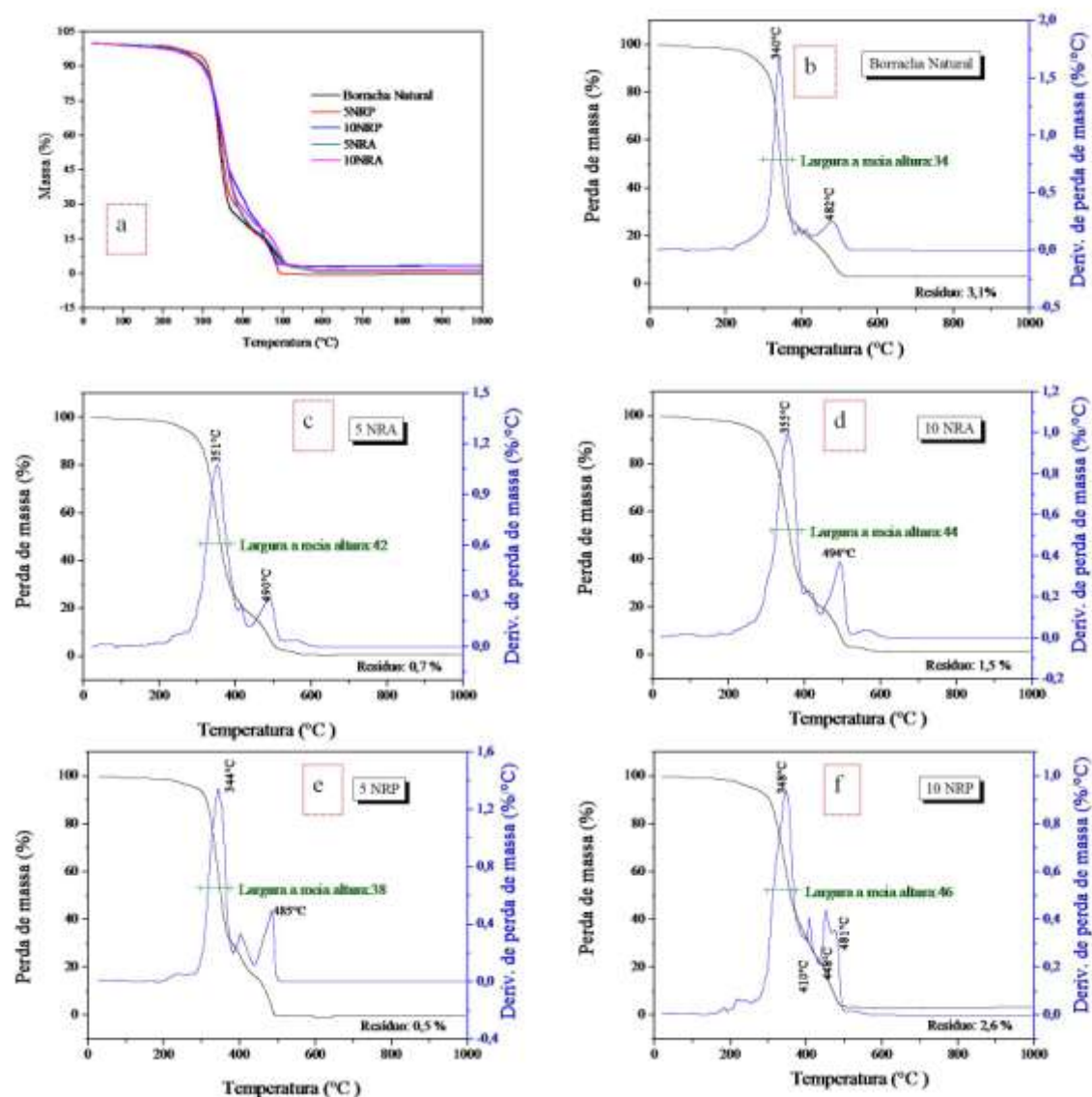
Os espectros de FTIR da BN e dos nanocompósitos apresentam todas as bandas características do poli(*cis*-1,4-isopreno) e também muitas bandas relacionadas ao material protéico naturalmente presente no látex de borracha natural. De uma forma geral podemos observar que a incorporação dos nanotubos de carbono não provoca alterações estruturais significativas na matriz polimérica.

#### ***4.2.4 Propriedades dos nanocompósitos de borracha natural***

##### ***4.2.4.1 Propriedades térmicas***

O efeito da presença dos nanotubos de carbono sobre a estabilidade térmica da borracha natural foi avaliado por análise termogravimétrica (TGA), como mostrado na Figura 38.





**Figura 38:** Curvas de TGA/DTG da (b) Borracha Natural e dos nanocompósitos (c) 5 NRA; (d) 10 NRA; (e) 5 NRP; (f) 10 NRP coletadas em atmosfera de ar sintético.

Como podemos observar na Figura 38b, a borracha natural pura, quando degradada em atmosfera oxidante, apresenta duas faixas de perda de massa características, indicando a formação de produtos de oxidação termodinamicamente mais estáveis <sup>[141]</sup> até cerca de 500°C, muito provavelmente produtos de carbonização, reticulação ou ainda ciclização. Durante os estágios iniciais do processo de degradação, abaixo de 300°C, pode ocorrer simultaneamente reações de oxidação, reticulação e cisão das cadeias, sendo que no caso de oxidação e reticulação a perda de massa é muito pequena. Com o progresso da degradação, que ocorre acima de 300°C, predomina o processo de degradação oxidativa com uma perda de massa acentuada e formação de aldeídos cetonas e ácidos carboxílicos.<sup>[142]</sup> A oxidação do poli-isopreno se dá entre 320-400°C. A pequena perda de

massa observada em torno de 430°C é associada à decomposição mais lenta de cadeias poliméricas e resíduos poliméricos altamente reticulados. Após 500°C todo o polímero é degradado e o resíduo final pode ser óxidos, fosfatos, carbonatos ou silicatos metálicos presentes naturalmente na borracha natural.<sup>[143]</sup> Nos nanocompósitos os perfis de perda de massa apresentam características semelhantes.

A Tabela 9 traz as faixas de temperatura de perda de massa e as porcentagens de perda de massa determinadas a partir dos termogramas da Figura 38.

**Tabela 9:** Faixas de temperatura de perda de massa, as porcentagens de perda de massa e de resíduos determinados a partir dos termogramas.

Amostra	1 <sup>a</sup> $\Delta T/^{\circ}\text{C}$	$T_{\text{max}}$ ( $^{\circ}\text{C}$ )	% perda	2 <sup>a</sup> $\Delta T/^{\circ}\text{C}$	$T_{\text{max}}$ ( $^{\circ}\text{C}$ )	% perda	Resíduo (%)
BN	214-381	340	73,5	382-531	482	22,4	3,1
5 NRA	224-405	351	70,4	406-630	490	23,6	0,7
10 NRA	218-393	355	69,9	394-615	494	27,7	1,5
5 NRP	258-383	344	65,9	384-580	485	30,2	0,5
10 NRP	259-380	348	65,7	383-610	448	34,5	2,5

As curvas de TGA (Figura 38a) juntamente com os resultados expressos na Tabela 9 mostram diferenças nas propriedades térmicas entre a borracha natural e os nanocompósitos. Podemos observar que as temperaturas em que ocorrem os inícios de degradação dos nanocompósitos são mais altas que a da borracha natural pura, chegando a 45°C de diferença entre os inícios das decomposições da matriz pura e do nanocompósito 10NRP. Além disso, nota-se uma mudança na temperatura máxima dos picos de DTG, referente à oxidação do poli-isopreno (340°C), para temperaturas mais altas, chegando a 15°C para a amostra 10NRA, isso juntamente com uma redução na perda de massa de até 7,8% nessa região (amostra 10NRP). Nota-se também que a largura dos picos (a meia altura) das derivadas (Fig. 38) para os nanocompósitos são maiores, indicando que esse processo ocorre mais lentamente para as amostras contendo nanotubos, sendo esse efeito proporcional ao teor de NTC adicionado à borracha. Esses resultados mostram que a incorporação dos nanotubos de carbono à borracha natural foi capaz de promover melhoras significativas na estabilidade térmica desse material.

Nas amostras tipo NRP é possível observar ainda um aumento na perda de massa na região entre de 380- 430°C. Tal efeito pode estar associado à presença de um maior teor de ferro nos nanotubos *pristine*, a presença de metais especialmente os de transição como o manganês, o cobre e o ferro podem causar e até mesmo acelerar o processo de auto-oxidação da borracha.<sup>[98, 144]</sup>



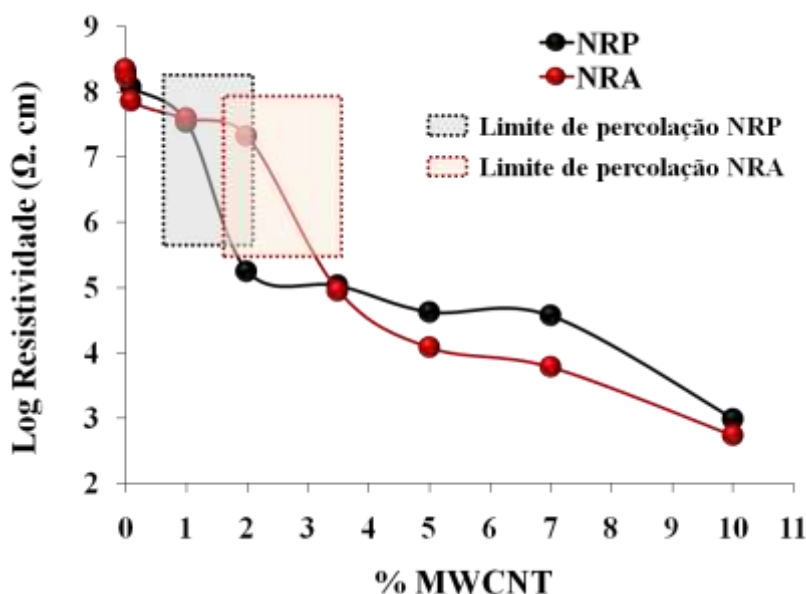
As diferenças na porcentagem de resíduo entre a borracha natural pura e os nanocompósitos pode ser um efeito da dessorção de solutos não-voláteis das partículas de látex, causada pela presença dos nanotubos, com consequente segregação e/ou heterogeneidade na distribuição desses solutos ao longo do filme, como mostram os domínios com diferentes propriedades viscoelásticas nas imagens de AFM no modo contraste de fase (Figuras 29d e 34d). A maior porcentagem de resíduo para os nanocompósitos tipo NRP frente aos NRA está associada à presença de uma maior quantidade de ferro nos NTCs *pristine*.

De uma forma geral os resultados obtidos nas análises termogravimétricas são bastante positivos, pois indicam que a presença dos NTCs além de melhorar a estabilidade térmica da borracha natural, faz com que o processo de oxidação da mesma aconteça de forma mais lenta, o que é um fator importante em diversas aplicações que envolvem o uso desse polímero.

#### 4.2.4.2 Propriedades elétricas

Boa parte dos polímeros é utilizada como isolante elétrico. No entanto existe uma grande demanda por polímeros que apresentem condutividade, especificamente em aplicações visando proteção contra descarga eletrostática, blindagem eletromagnética, sensores, materiais ópticos, entre outros. A incorporação de partículas condutoras em matrizes poliméricas é um dos caminhos utilizados na síntese de polímeros com capacidade condutora. Materiais carbonáceos promovem aumentos na condutividade elétrica e na resistência mecânica de polímeros. No caso dos NTCs as propriedades elétricas são fortemente afetadas tanto pela concentração quanto pelo estado da dispersão dos NTCs na matriz. Em uma determinada concentração de NTC, chamado limite de percolação, uma rede contínua de NTCs é formada no interior do polímero.

Os filmes dos nanocompósitos e a borracha natural foram avaliados quanto à sua resistividade pelo método das quatro pontas. A Figura 39 mostra o efeito da concentração dos nanotubos na resistividade elétrica dos nanocompósitos com borracha natural. Os resultados descritos são uma média dos valores obtidos nas duplicatas, nas duas direções da amostra em cada lado do filme.



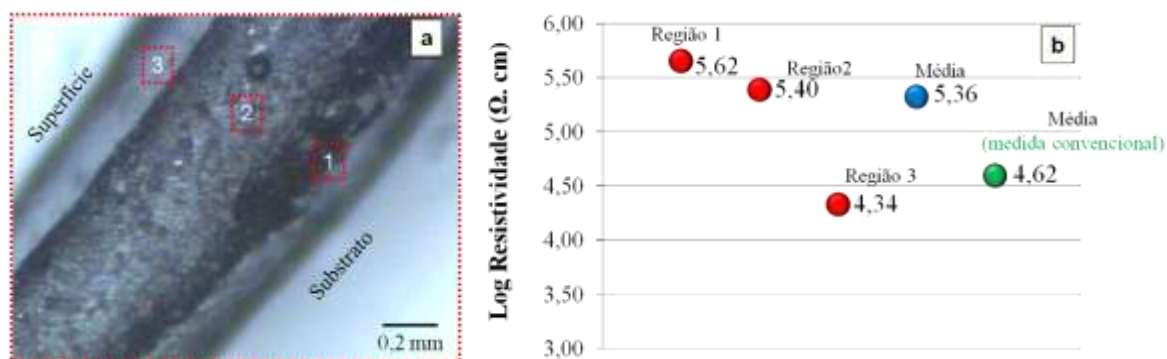
**Figura 39:** Efeito do aumento da concentração de nanotubos na resistividade elétrica dos nanocompósitos de borracha natural.

Redes de NTCs são formadas no interior dos compósitos a partir da adição de pequenas quantidades de NTCs. A alta razão de aspecto dos nanotubos de carbono aumenta a probabilidade de contato nanotubo-nanotubo, o que explica os baixos limites de percolação encontrados para as amostras NRP (entre 1 e 2%) e NRA (entre 2 e 3,5%). A adição de 10 % m.m<sup>-1</sup> de NTC proporcionou uma diminuição na resistividade elétrica de 7 ordens de grandeza para os dois tipos de compósitos (10<sup>10</sup> para 10<sup>3</sup> Ω.cm), comparados à borracha pura. Em termos comparativos, para se essa mesma magnitude de redução na resistividade é necessário a adição de mais de 40% m.m<sup>-1</sup> de carbono amorfo ou 20% m.m<sup>-1</sup> de fibra de carbono,<sup>[84]</sup> a desvantagem que a utilização dessas formas de carbono pode levar a um aumento na viscosidade e consequentemente dificuldade de processamento desse material, além de uma redução nas propriedades mecânicas.<sup>[109]</sup>

Os valores de resistividade encontrados nas amostras deste trabalho são comparáveis a dados descritos na literatura para nanocompósitos preparados com a mesma matriz. Bhattacharyya *et. al.*,<sup>[145]</sup> por exemplo, descreveu uma condutividade de 10<sup>6</sup> Ω.cm adicionando 7% m.m<sup>-1</sup> de MWCNT com grupamentos carboxílicos e SDS à borracha natural. Outros trabalhos, também envolvendo MWCNTs e elastômeros, mostram aumentos na resistividade de 10<sup>14</sup> para 10<sup>3</sup> Ω.cm<sup>[140]</sup> e de 10<sup>6</sup> para ≈1 Ω.cm<sup>[87]</sup> com a adição de 10% m.m<sup>-1</sup> de NTC.

Vale ressaltar que a condutividade elétrica de nanocompósitos envolvendo polímeros ainda é um assunto controverso na literatura, devido à grande diversidade de

técnicas e condições utilizadas para sua determinação, o que torna difícil uma comparação adequada entre os valores descritos. As condições de preparo, bem como as características dos nanotubos utilizados, exercem grande influência nas propriedades finais dos nanocompósitos.<sup>[76]</sup> Um bom exemplo disso é a influência anisotrópica na resistividade, encontrada em diferentes regiões ao longo do perfil transversal ( $\approx 2$  mm de espessura) da amostra 5NRP, como mostra a Figura 40.



**Figura 40:** (a) Imagem de microscopia óptica de um corte transversal do filme 5 NRP mostrando as regiões (1, 2 e 3) cujas resistividades elétricas foram medidas e (b) gráfico correlacionando a variação do logaritmo da resistividade elétrica nas regiões mostrados em "a" ao longo do perfil transversal da amostra, e os valores médio obtido através da medida convencional (verde) mostrada na figura anterior e medida no perfil transversal (azul).

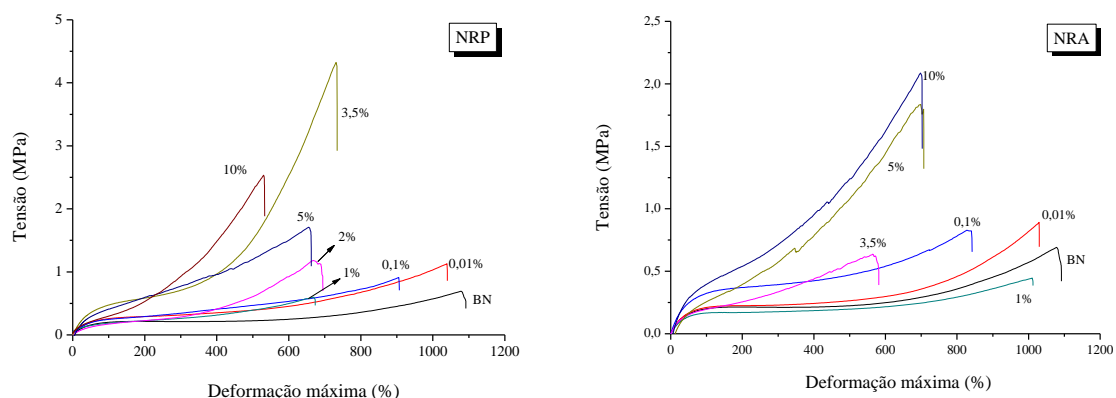
Como observado anteriormente nas imagens microtomográficas (Figura 2121) e novamente na Figura 40(a), alguns nanocompósitos não são homogêneos, apresentando diferenças no gradiente de concentração de NTCs ao longo do seu perfil transversal. Essa heterogeneidade influencia diretamente nas propriedades elétricas do material. O aumento no teor de nanotubos (no sentido topo-substrato) decorrente da sedimentação durante a secagem apresenta uma relação inversamente proporcional na resistividade elétrica do material, ou seja, quanto maior a concentração de nanotubos na região, maior será sua condutividade elétrica. Para a amostra 5NRP as diferenças observadas são bastante significativas, chegando a uma ordem de grandeza do topo para a superfície que secou em contato com o molde. Diferenças na mesma ordem entre os valores médios de resistividade obtidos na medida convencional e na medida transversal também foram observadas, reforçando ainda mais a necessidade de padronização das metodologias utilizadas para a avaliação da das propriedades elétricas nesse tipo de amostra.

#### 4.2.4.3 Propriedades mecânicas

Dentre os diversos ensaios mecânicos, os ensaios de tração são os mais populares e constituem a principal forma de avaliação das propriedades mecânicas de polímeros. Os ensaios de tração consistem basicamente em submeter a amostra a uma deformação a velocidade constante. À medida que isso ocorre, uma celda de carga mede a força que está sendo aplicada às garras que seguram a amostra. Algumas variáveis externas exercem forte influência sobre os resultados nos ensaios de tração: a temperatura, o tempo (ou velocidade de deformação), e a forma e as dimensões dos corpos de provas são alguns fatores que precisam ser controlados, e normalmente são estipulados por normas.

Alguns parâmetros podem ser obtidos das curvas de tensão-deformação e são úteis para quantificar a resistência mecânica dos polímeros: o módulo de Young indica a elasticidade do material e é definido como o coeficiente angular no início da curva tensão-deformação, onde a tensão varia linearmente com a deformação.

Os ensaios de tensão foram realizados nos nanocompósitos e na borracha natural. As curvas de tensão vs deformação estão representadas na Figura 41.



**Figura 41:** Curvas de tensão-deformação obtidas nos ensaios mecânicos para as amostras NRP e NRA.

Observa-se, nas curvas tensão-deformação da borracha natural, que a tensão aumenta lentamente até a elongação de 75%. Então a tensão permanece praticamente constante até a deformação de 300%. Acima desse valor a tensão de novo aumenta lentamente até à ruptura do material, que ocorre em um valor de tensão de 0,6 MPa e em elongações de até 1100%. A borracha natural combina um baixo valor de módulo de Young acompanhado de grande deformação, o que é característico de elastômeros com

baixo grau de reticulação. Comportamento semelhante é observado para os nanocompósitos contendo até 1% de NTC.

Os compósitos contendo acima de 1% de NTC apresentaram módulo superior (de até 3 vezes) ao da borracha pura. A tensão aplicada aumenta com o estiramento, até a ruptura. A ruptura destes compósitos ocorre em elongações de cerca de 500-700%, metade da borracha natural. Esses materiais, diferentemente da borracha pura, não apresentaram a região onde a tensão permanece constante com o estiramento, apresentando um aumento contínuo da tensão em função do alongamento, mostrando que o material possui maior tenacidade que a matriz pura. A Tabela 10 apresenta os valores médios de módulo de Young, alongamento máximo e tensão na ruptura obtidos das curvas.

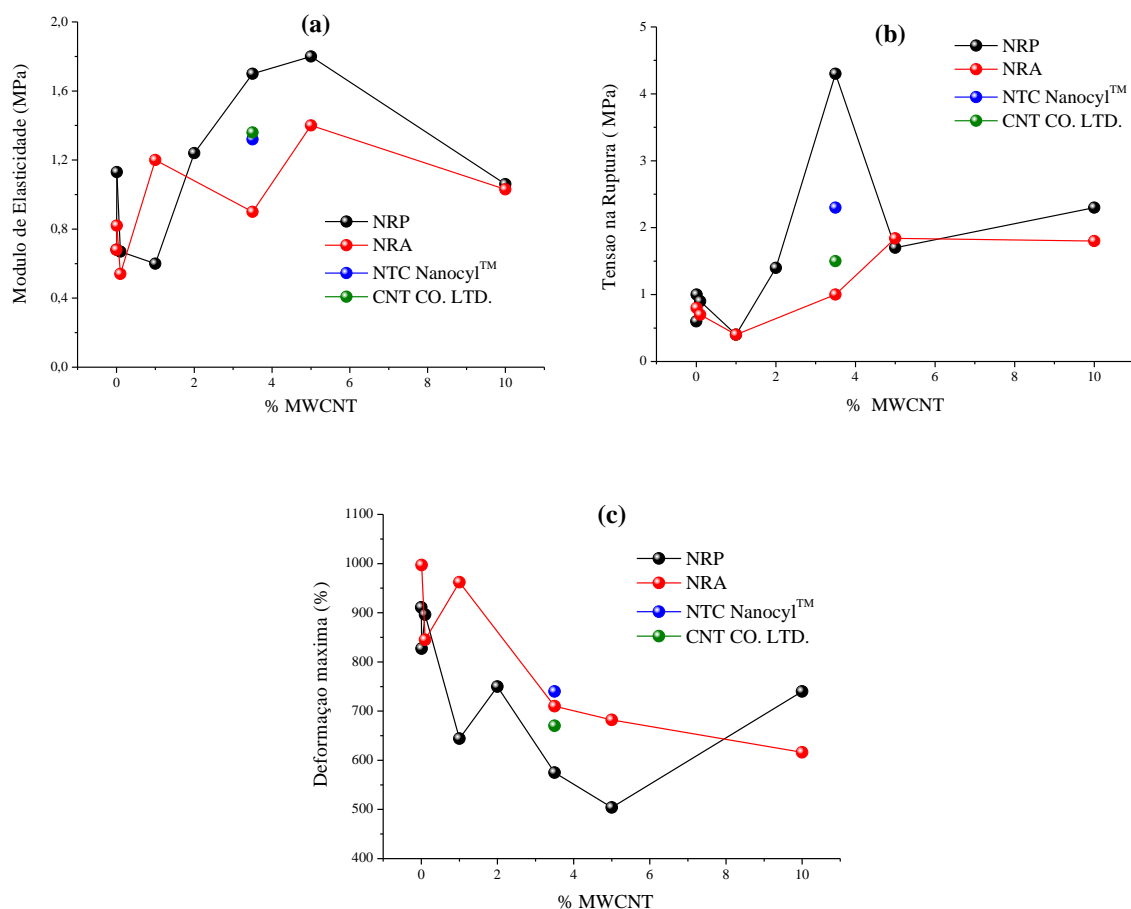
**Tabela 10:** Módulo, alongamento máximo e tensão na ruptura da borracha pura e de nanocompósitos.

<b>Amostra</b>	<b>Módulo de Young (MPa)</b>	<b>Tensão na ruptura (MPa)</b>	<b>Alongamento Máximo (%)</b>
<b><i>Borracha Natural</i></b>	0,68 ± 0,3	0,6 ± 0,2	911 ± 260
<b><i>0,01 NRP</i></b>	1,13 ± 0,6	1,0 ± 0,4	906 ± 226
<b><i>0.1 NRP</i></b>	0,67 ± 0,4	0,9 ± 0,1	827 ± 176
<b><i>1 NRP</i></b>	0,60 ± 0,4	0,4 ± 0,1	896 ± 144
<b><i>2 NRP</i></b>	1,24 ± 0,2	1,4 ± 0,5	644 ± 176
<b><i>3,5 NRP</i></b>	1,70 ± 0,2	4,3 ± 1,5	750 ± 240
<b><i>5 NRP</i></b>	1,80 ± 0,6	1,7 ± 0,4	574,6 ± 90
<b><i>10 NRP</i></b>	1,06 ± 0,5	2,3 ± 0,4	504 ± 83
<b><i>3,5 Nanocyl</i></b>	1,32 ± 0,1	2,3 ± 0,4	740 ± 89
<b><i>3,5 CNT CO. LTD</i></b>	1,36 ± 0,6	1,5 ± 0,6	670 ± 177
<b><i>0,01 NRA</i></b>	0,82 ± 0,3	0,8 ± 0,3	997 ± 250
<b><i>0,1 NRA</i></b>	0,54 ± 0,4	0,7 ± 0,2	845 ± 137
<b><i>1 NRA</i></b>	1,2 ± 0,5	0,4 ± 0,1	962 ± 202
<b><i>3,5 NRA</i></b>	0,9 ± 0,2	1,0 ± 0,3	710 ± 200
<b><i>5 NRA</i></b>	1,4 ± 0,6	1,84 ± 0,5	682,0 ± 104
<b><i>10 NRA</i></b>	1,03 ± 0,7	1,8 ± 0,8	616 ± 195

Após a adição dos NTCs em quantidades superiores a 1% m.m<sup>-1</sup>, incrementos significativos no módulo de Young e tensão na ruptura podem ser observados. Abaixo de 1% m.m<sup>-1</sup>, considerando o desvio padrão, as propriedades mecânicas não diferem do polímero puro.

Na Figura 42 são apresentados gráficos que correlacionam os aumentos no módulo de Young (Figura 42a), da tensão máxima (Figura 42b) e deformação máxima (Figura 42c) alcançadas no momento da ruptura, em função do teor de NTC inserido do material. Dados obtidos com nanocompósitos preparados com duas amostras de NTCs comerciais

(Nanocyl<sup>®</sup> e CNT CO. LTD.), na proporção de 3,5 % m.m<sup>-1</sup> foram também inseridos para comparação.



**Figura 42:** Evolução do módulo de Young (a), da tensão na ruptura (b) e da deformação máxima (c) e em função da concentração de NTCs nos nanocompósitos com BN.

Quanto à deformação máxima, observou-se a ruptura dos nanocompósitos em elongações de cerca de  $600-900 \pm 100\%$ , valores muito semelhantes aos da borracha natural. De 1% a 3,5 % de NTC é possível observar um aumento linear tanto da tensão na ruptura como do módulo de elasticidade em função da concentração de nanotubos adicionados.

Os incrementos nas propriedades mecânicas dos nanocompósitos com 2 e 3,5 % chegam a ser superiores a dados descritos na literatura para esse tipo de material com maiores porcentagens de NTC, preparados pelos mais diferentes métodos.

A amostra contendo 3,5% de nanotubos *pristine* e com SDS (3,5 NRP) foi a que apresentou a melhor resposta mecânica dentre todos os nanocompósitos, apresentando um módulo de elasticidade cerca de 2,5 vezes superior ao da borracha pura e uma na tensão de ruptura de 4,3 MPa, ou seja, um aumento na resistência a tração de  $\approx 7,2$  vezes comparada

ao polímero puro. Estes valores são significativamente melhores que os obtidos para os nanocompósitos análogos preparados com nanotubos comerciais, e maiores ainda que os descritos na literatura para a mesma matriz contendo até mesmo porcentagens mais altas de NTCs e outros materiais como o negro de fumo e argilominerais, como mostra a Tabela 11.

**Tabela 11:** Dados de propriedades mecânicas de borrachas e nanocompósitos descrito na literatura.

<b>Amostra</b>	<b>Módulo de Young (MPa)</b>	<b>Tensão na ruptura (MPa)</b>	<b>Alongamento Máximo (%)</b>
BN(pura)	0,68	0,6	911
Borracha Vulcanizadas (pura) <sup>[146]</sup>	1,3	17-25	750-850
Borracha Vulcanizada c/ 33% de negro de fumo <sup>[146]</sup>	3-8	25-35	550-650
BN com 10% de NTC (sem preenchimento) <sup>[66]</sup>	1,4	4,92	260
BN com 10 % de negro de fumo <sup>[67]</sup>	-	2,9	430
Borracha Vulcanizada com 8,3% de NTC (sem preenchimento) <sup>[145]</sup>	2,6	7	500
BN com 5 % de argila <sup>[147]</sup>	4,9	4,3	590
<b>BN 3,5% NTC (preenchido com espécies de Fe)</b>	<b>1,7</b>	<b>4,3</b>	<b>750</b>
<b>BN 5% NTC (preenchido com espécies de Fe)</b>	<b>1,4</b>	<b>1,84</b>	<b>682</b>

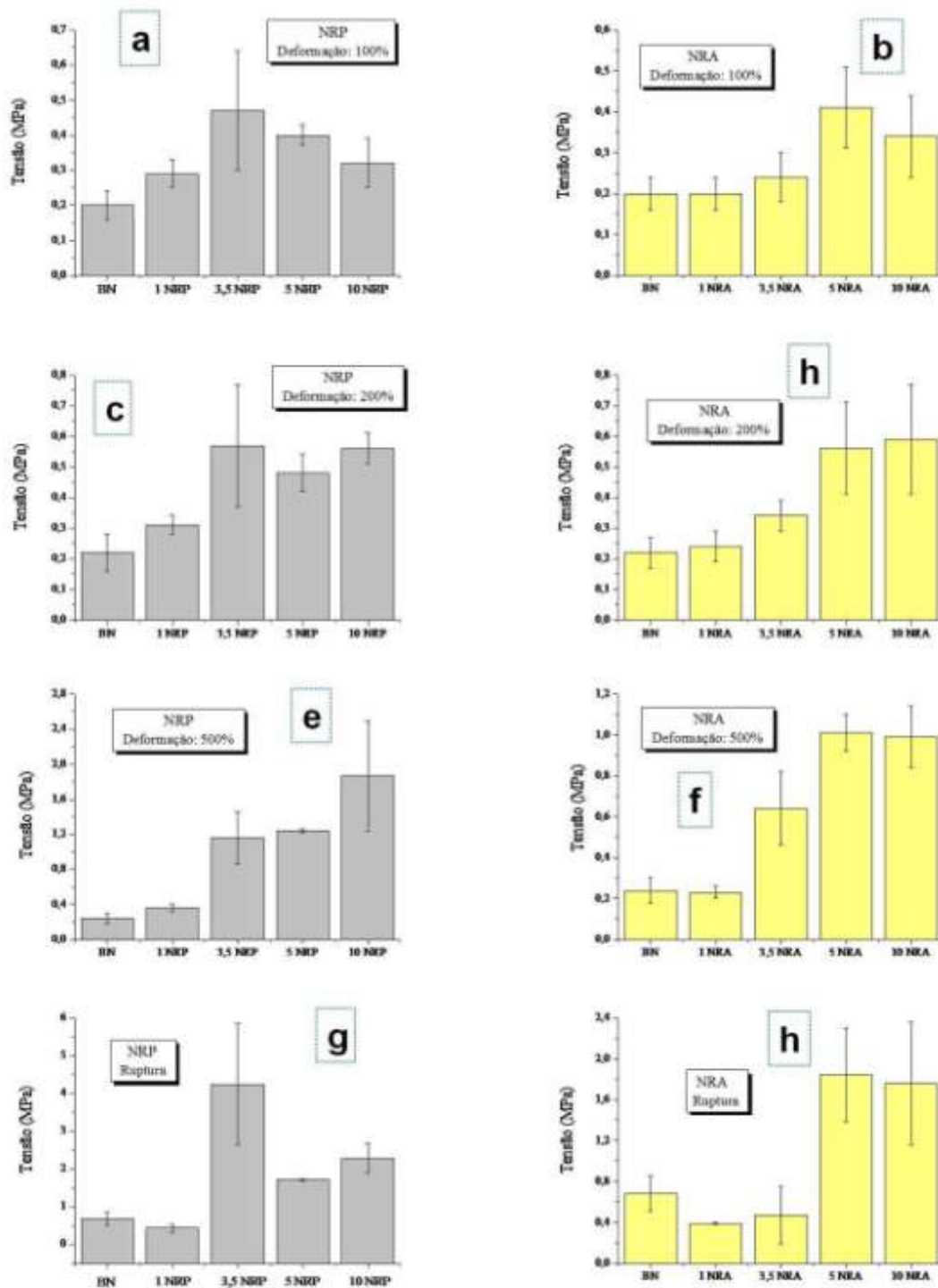
Por exemplo, Bokobza, <sup>[84]</sup> em um dos trabalhos mais referenciados na área, mostra aumentos de 670% e 470% na tensão de ruptura e módulo de Young, respectivamente, com a adição de 10% m.m<sup>-1</sup> de NTC *pristine*. Outro trabalho também envolvendo esse tipo de nanocompósito descreve aumentos de ≈520% na tensão de ruptura e 306% no módulo de elasticidade, com a adição de 5% m.m<sup>-1</sup>. <sup>[148]</sup> Os valores obtidos nesse trabalho tornam-se mais expressivos considerando que apenas 60% da massa dos nossos NTCs são efetivamente de nanotubos, ou seja, o compósito com 3,5 % apresenta na verdade 2,1% de NTC, e o restante consiste nas espécies de ferro presentes nos tubos.

Comparando com nanocompósitos de látex de borracha natural contendo 5% de montmorilonita, <sup>[147]</sup> preparados de forma análoga ao 3,5NRP, observamos o mesmo valor de tensão na ruptura com maiores elongações e menor módulo. Essas diferenças provavelmente estão relacionadas à maior elasticidade dos NTCs frente aos argilominerais.

Com exceção da tensão no momento da ruptura nos nanocompósitos NRP os nanocompósitos contendo maiores porcentagens de NTC apresentaram tensões a determinadas elongações proporcionais aos teores de NTC, como é possível observar na Figura 43. A princípio era de se esperar que os nanocompósitos tipo NRP, contendo maiores teores de NTC (5 e 10%) apresentassem propriedades mecânicas ainda mais surpreendentes que o material contendo 3,5%, mas esse comportamento não foi verificado. Isso se deve a algumas alterações adotadas na preparação dos mesmos: *i)* para não alterar significativamente o tempo de secagem e consequentemente o processo de sedimentação dos NTC, o volume de água usado para dispersar os NTCs não foi aumentado proporcionalmente ao teor de nanotubo, o que significa dispersões menos estáveis; *ii)* na síntese dos compósitos do tipo NRP contendo 5 e 10% de NTC, a proporção de 1:1,5% de NTC:SDS não pode ser mantida, porque quantidades de surfactante acima de 5,5% m.m<sup>-1</sup> acarretam na coagulação do látex, impossibilitando a formação de um filme. A porcentagem de SDS adicionado nesses compósitos foi a mesma utilizada no material contendo 3,5%.

Tais alterações dificultaram a boa dispersão dos nanotubos na matriz, fazendo com que, embora mais concentradas, essas amostras apresentassem um desempenho mecânico inferior às suas correlatas com menor teor de nanotubo. Isso acontece porque a agregação das partículas tende a reduzir a resistência de um material, embora ao mesmo tempo, possa ser forte o suficiente para aumentar o módulo inicial, como no caso dos compósitos com 5%. Os aglomerados agem como pontos de fragilidade do material, facilitando a quebra quando uma tensão é aplicada a eles. <sup>[149-150]</sup> Durante a ruptura, o aglomerado se comporta como um forte concentrador de estresse, e como são maiores do que as partículas de carga primária (no caso os nanotubos) acabam gerando materiais mais fracos do que os compósitos contendo os NTCs dispersos.





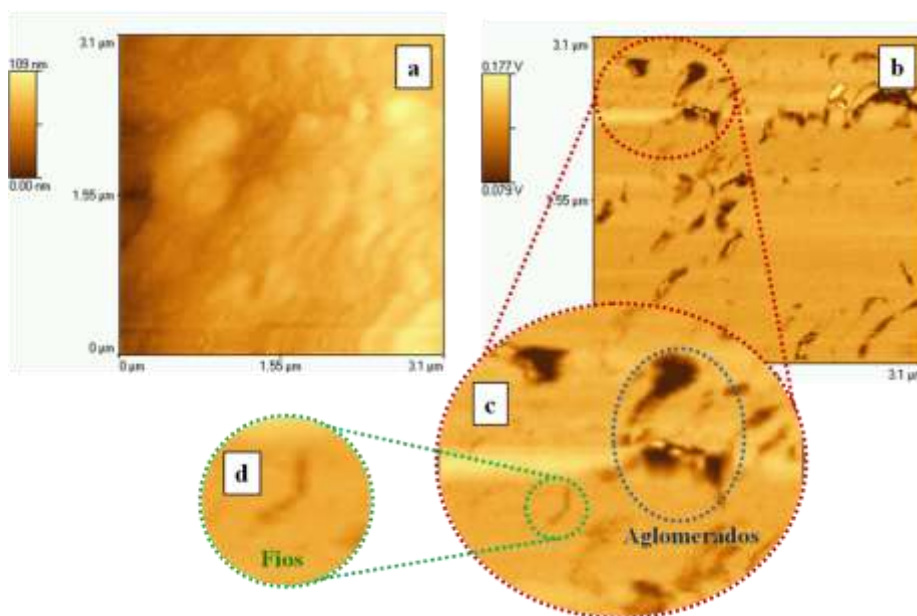
**Figura 43:** Comparações de algumas propriedades mecânicas entre a BN e os diferentes nanocompósitos: (a) Tensões em elongações de 100% para os nanocompósitos NRP; (b) de 100% para os nanocompósitos NRA; (c) de 200% para os nanocompósitos NRP; (d) de 200% para os nanocompósitos NRA; (e) de 500% para os nanocompósitos NRP; (f) de 500% para os nanocompósitos NRA; (g) no momento da ruptura para os nanocompósitos NRP e (h) no momento da ruptura para os nanocompósitos NRA.

#### 4.2.4.4 Propriedades Magnéticas

Os nanotubos utilizados na preparação dos nanocompósitos desse trabalho, como descrito anteriormente, possuem suas cavidades preenchidas por ferro e óxidos de ferro, ou seja, por materiais magnéticos. A presença desse tipo de espécies inseridas na matriz polimérica adiciona propriedades magnéticas a esses nanocompósitos, ou seja, fornece uma nova função a esses materiais multifuncionais.

Para comprovar a natureza magnética desses nanocompósitos foi realizado um mapeamento magnético, utilizando microscopia de força magnética (MFM). O mapeamento magnético da amostra 10NRP foi realizado no modo dinâmico, através da geração de uma imagem onde o contraste é proporcional à variação da fase em torno da frequência de vibração da ponteira do microscópio. A interação entre o campo magnético da amostra e a magnetização da ponteira provoca uma adição ou uma diminuição na fase de oscilação desta, devido à atração repulsiva ou atrativa entre pólos. Esta variação na fase gera uma imagem, chamada de contraste de fase, que nesse caso mostra, através da variação de tonalidade de cor, os diferentes pólos existentes na superfície da amostra. A variação na tonalidade de cor mostra a topografia da amostra com relação ao eixo z (mais claro, mais alto) e ao campo magnético superficial (mais escuro, mais atrativo).

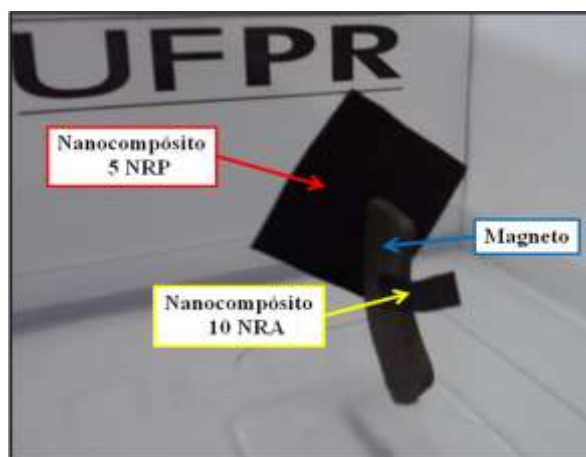
A Figura 44a mostra o relevo topográfico, e no módulo de fase (Figura 44b, c, d) a morfologia magnética da superfície da amostra 10NRP, obtido com a ponta de MFM.



**Figura 44:** Imagens de AFM da amostra 10NRP (a) topografia (b,c,d) força magnética. Destaque para a presença de aglomerados magnéticos (c) e destaque para a presença de fios magnéticos (d).

Nesta imagem é possível ver nitidamente a presença de “fios” magnéticos (porção mais escura da imagem), que são interpretados como sendo decorrentes das espécies magnéticas de Fe que preenchem o interior dos tubos. Alguns aglomerados magnéticos também são observados, que podem ser tanto feixes de NTCs ou outro tipo de espécies magnéticas incorporadas em outro tipo de estrutura carbonácea presente na amostra bruta de NTC.

Os nanocompósitos contendo acima de  $3,5\% \text{ m.m}^{-1}$  são facilmente atraídos por magnetos simples como mostra a Figura 45.



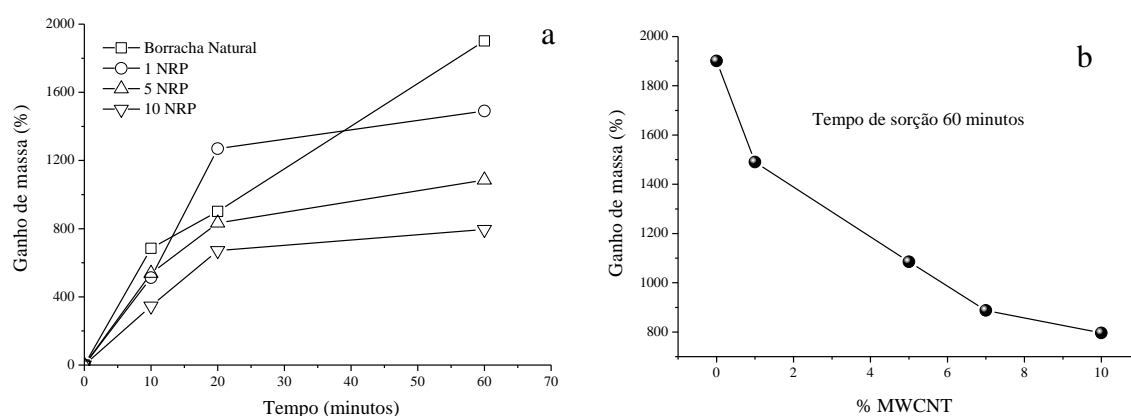
**Figura 45:** Fotografia dos nanocompósitos 5 NRP de (5cm×5cm×0,5mm) e 10 NRA (1cm×3cm×0,5mm) atraídos por um magneto.

Propriedades magnéticas neste tipo de material são inéditas. Tais propriedades são importantes, por exemplo, no desenvolvimento de dispositivos usados no controle da interferência eletromagnética (*electromagnetic interference*, EMI). O controle da EMI é de extrema importância, principalmente em ambientes hospitalares, uma vez que mesmo o campo eletromagnético de telefones celulares é capaz de causar alterações funcionais severas em equipamentos médicos, como a parada do equipamento, gerando um grande risco aos pacientes.<sup>[151]</sup> Esse tipo de nanocompósito pode ainda ser aplicado na preparação de músculos artificiais estimulados por pulsos eletromagnéticos.<sup>[152]</sup> A adição dessa propriedade a esse tipo de nanocompósitos amplia ainda mais o leque de possibilidades de aplicação desse material.

#### 4.2.5 Ensaios de sorção

O estudo de sorção de solventes em nanocompósitos envolvendo polímeros é de grande interesse tanto do ponto de vista científico quanto industrial, devido à aplicabilidade em diversas áreas: como na liberação controlada de drogas, cromatografia, e petroquímica.<sup>[153]</sup> Esse tipo de ensaio pode trazer informações importantes sobre o grau de interação entre o material de carga (NTC) e a matriz.<sup>[154]</sup>

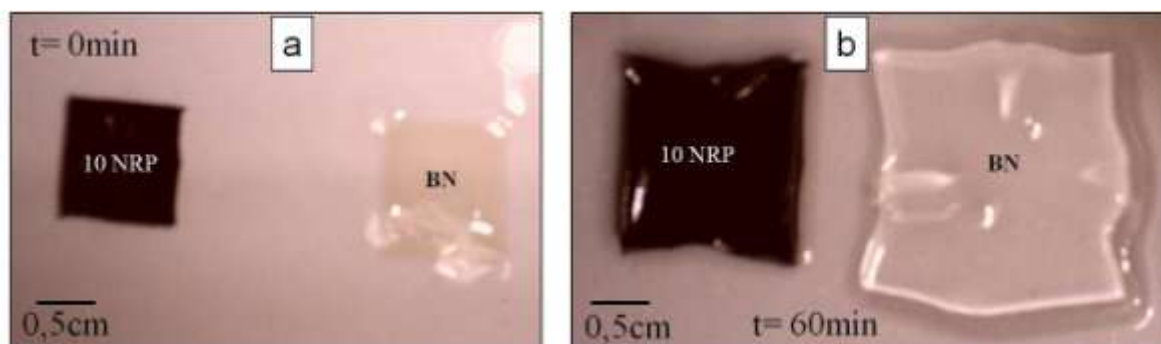
A Figura 46 mostra as curvas de sorção de xileno na borracha natural e nos nanocompósitos 1NRP, 5NRP e 10 NRP.



**Figura 46:** (a) Curvas de sorção de xileno na borracha natural e nos nanocompósitos 1NRP, 5NRP e 10NRP e (b) Gráfico mostrando a relação do ganho de massa, após 60 minutos, em função do teor de NTC na amostras.

Através das curvas presentes na Figura 46 é possível observar uma relação exponencialmente inversa entre a porcentagem de sorção e o teor de NTC presente no material, ou seja, os nanocompósitos mais concentrados em NTC sorvem menos solvente que os menos concentrados, que por sua vez sorvem menos que a borracha pura. Nota-se que enquanto a borracha natural tem um incremento de 1800% em massa, o nanocompósito com 10% de NTC tem somente 800%, ou seja, um valor de 2,4 vezes inferior.

A Figura 47 mostra imagens de dois pedaços (1cm×1cm×0,5mm) de borracha natural e outro do nanocompósito 10NRP, no início (a) e após 60 minutos (b) de sorção de xileno.

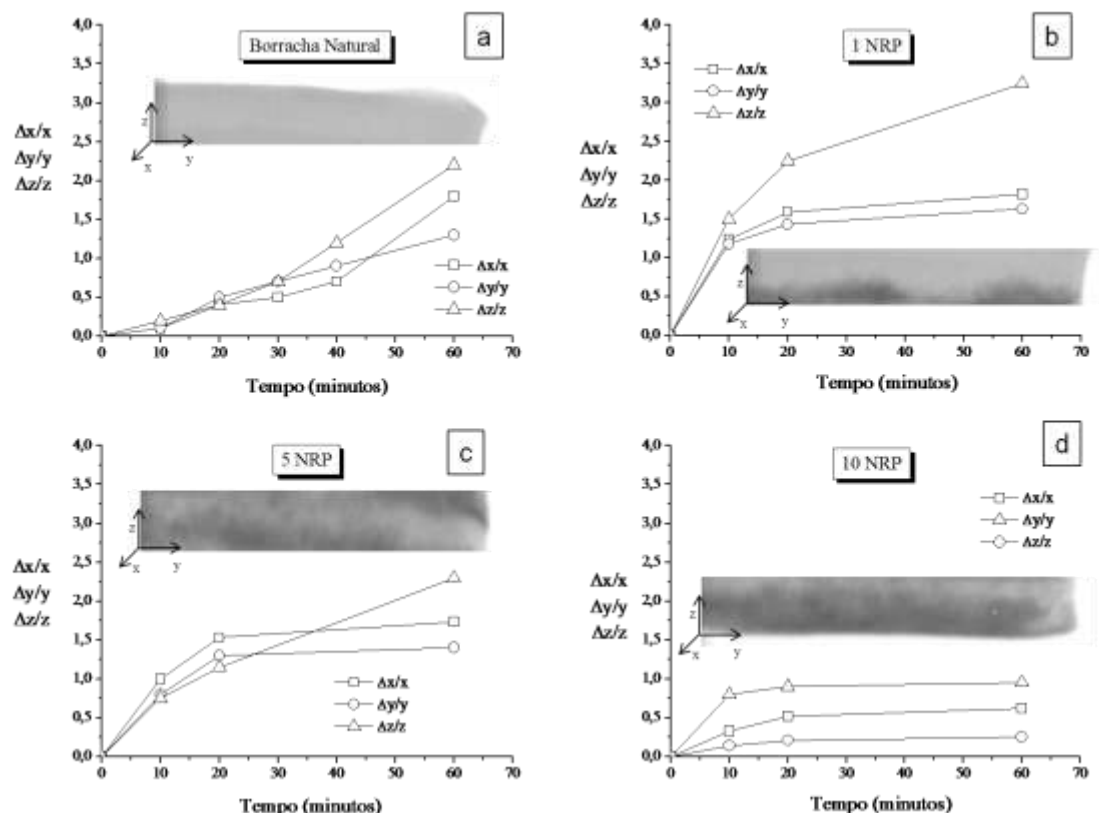


**Figura 47:** Ensaio de sorção nanocompósito 10 NRP e borracha natural (a) no início e (b) após 60 minutos de experimento.

Podemos observar que após uma hora de contato com o solvente o polímero puro e o nanocompósito apresentaram claramente diferentes graus de intumescimento. O nanocompósito apresenta uma área pouco maior que a metade da área da BN, sorvendo cerca de 2,4 menos xileno que o polímero sem carga.

O mesmo comportamento foi relatado em outros trabalhos na literatura envolvendo a incorporação de MWCNTs em matrizes como a borracha natural<sup>[154]</sup> e poli cloreto de vinila<sup>[155]</sup>. Essa redução na sorção de solventes é mais amplamente descrita em nanocompósitos envolvendo argilominerías como material de preenchimento.<sup>[52-53]</sup> Graças a tal comportamento, esse tipo de nanocompósito é amplamente utilizado em aplicações que envolvam a resistência a sorção de solventes e gases, tais como tubulações na indústria petroquímica, embalagens alimentícias, entre outras. A menor sorção nesse tipo de nanocompósitos é atribuída às lamelas de argila que agem como uma barreira física dificultando a permeação do solvente. No nosso caso além de atuar como barreira física, este efeito também pode ser decorrente das redes de tubos interconectados que formam uma estrutura tridimensional no interior do compósito, impedindo o escoamento das cadeias poliméricas. Em termos de comparação, o ganho de massa em 20 minutos de nanocompósitos contendo 5% de argila<sup>[53, 147]</sup> é de 829%, muito próximo ao valor de 833% observado para amostra 5 NRP, e menor que os 901% da borracha natural pura.

A Figura 48 mostra o alongamento sofrido pela amostra nas três direções durante a sorção de xileno. As direções x e y formam o plano de secagem dos materiais e a direção z é normal a esse plano, como indicado pelos vetores nas imagens de microtomografia junto aos gráficos.



**Figura 48:** Alongamento das amostras durante a sorção de xileno em função do tempo (a) borracha natural pura; (b) 1NRP; (c) 5NRP e (d) 10NRP.

Na figura acima podemos observar que além do teor de NTC presentes na amostra outro fator muito importante é o grau de dispersão desses NTCs no material. Quando o material apresenta-se um pouco mais uniforme, o alongamento nos três eixos é o mesmo, como o observado para a borracha natural pura (Figura 48a) e para o nanocompósito 5NRP (Figura 48c). Este comportamento é diferente dos nanocompósitos 1NRP (Figura 48b), onde os NTCs localizam-se majoritariamente na parte inferior do filme e no 10NRP com uma distribuição mais heterogênea nos três eixos (Figura 48d).

A presença de uma menor quantidade de NTC diminui a probabilidade de formação de uma rede de tubos interconectados, favorecendo o escoamento das cadeias após o intumescimento do material em uma ou outra direção preferencial, como podemos observar no caso do nanocompósito 1NRP, que apresenta um alongamento significativo na direção z, ou seja, em uma região contendo pouca quantidade de nanotubos.

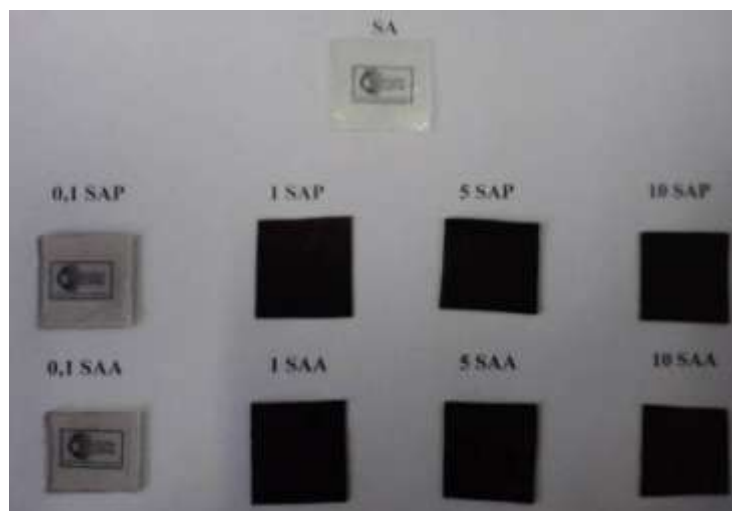
Ensaio de sorção para os mesmos nanocompósitos foram realizados utilizando água como solvente. Os resultados obtidos foram semelhantes aos dos ensaios com xileno, com exceção da porcentagem de ganho de massa que foi menor (de no máximo 125%), efeito esperado uma vez que a água é um não solvente de materiais poliméricos.

Os resultados apresentados e discutidos até o momento indicam que materiais nanocompósitos multifuncionais foram preparados com sucesso através da mistura direta de látex de borracha natural e duas diferentes dispersões estáveis de NTCs em meio aquoso. Esses nanocompósitos de borracha natural apresentaram novas propriedades químicas, elétricas, térmicas, mecânicas e magnéticas, o que possibilita uma ampla gama aplicação dos materiais desenvolvidos nesse trabalho nas mais diversas áreas.

Visando avaliar a generalidade do método de preparação de nanocompósitos de NTCs e látex de borracha natural desenvolvido neste trabalho, estendeu-se esse método a um látex acrílico comercial, o látex poli (estireno *co*-acrilato de butila), produzido pelas indústrias Dever sob o nome de Denvencil. Esse látex é amplamente utilizado na formulação de tintas e materiais de impermeabilização na indústria civil. O poli (estireno *co*-acrilato de butila) foi escolhido dentre outros motivos por ser um termoplástico, diferentemente da BN que é um elastômero, o que torna esse estudo ainda mais interessante, pois possibilita avaliar o comportamento dos nanotubos preenchidos com espécies de ferro quando incorporados também a outro tipo de polímero. Além disso, sua estrutura apresenta grupamentos polares (Figura 8), que poderiam afetar diretamente o tipo de interação com os nanotubos de carbono.

#### ***4.2.5 Nanocompósitos com o látex poli(estireno *co*-acilato de butila): Caracterização estrutural***

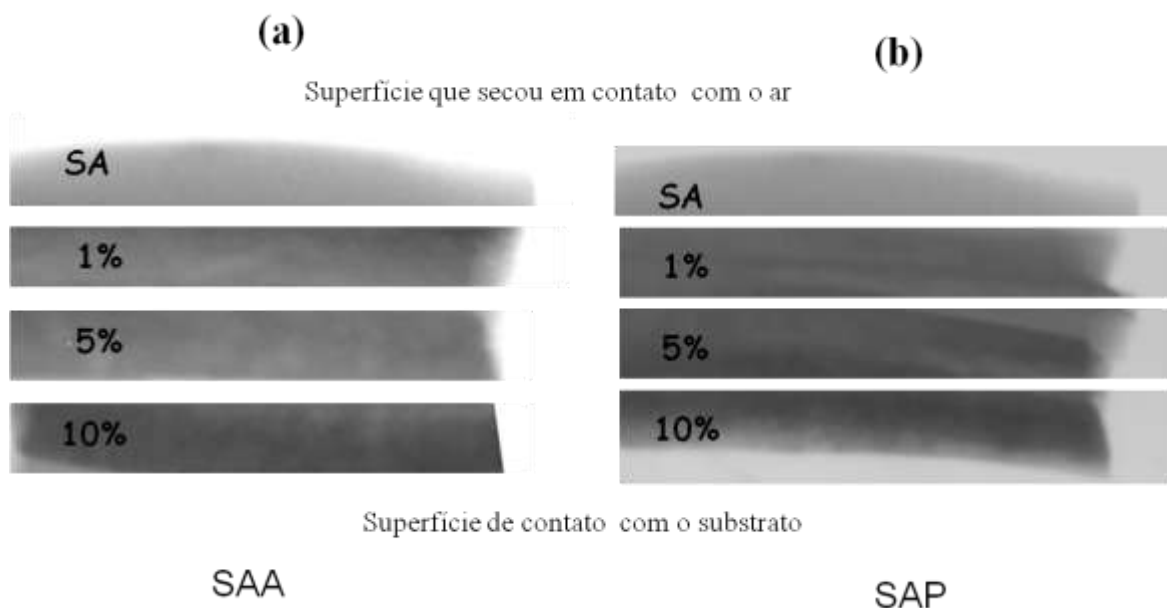
A Figura 49 mostra as fotos (de 2×2 cm) dos nanocompósitos preparados com látex acrílico e do polímero puro SA.



**Figura 49:** Fotografias do poli (estireno co-acrilato de butila) puro e de filmes nanocompósitos.

Da mesma forma que os compósitos preparados com borracha natural, os filmes de estireno acrílico contendo porcentagens menores que 1% de NTC são translúcidos. Acima dessa concentração o aspecto visual não muda, permanecendo opacos e visualmente semelhantes a borracha vulcanizada.

Imagens de microtomografia de raios X (Figura 50) foram utilizadas para investigar a existência de agregados de NTC nos nanocompósitos. Neste caso, diferentemente dos nanocompósitos de borracha natural, as variações de contraste ao longo dessas seções transversais dos filmes de estireno acrílico são menos evidentes, indicando uma melhor distribuição dos nanotubos nesses compósitos. Podemos observar que as densidades de contraste acompanham os diferentes teores de NTC, ou seja, os nanocompósitos contendo maiores concentrações de NTCs são mais escuros que os contendo menos e que por sua vez são mais escuros que polímero puro.



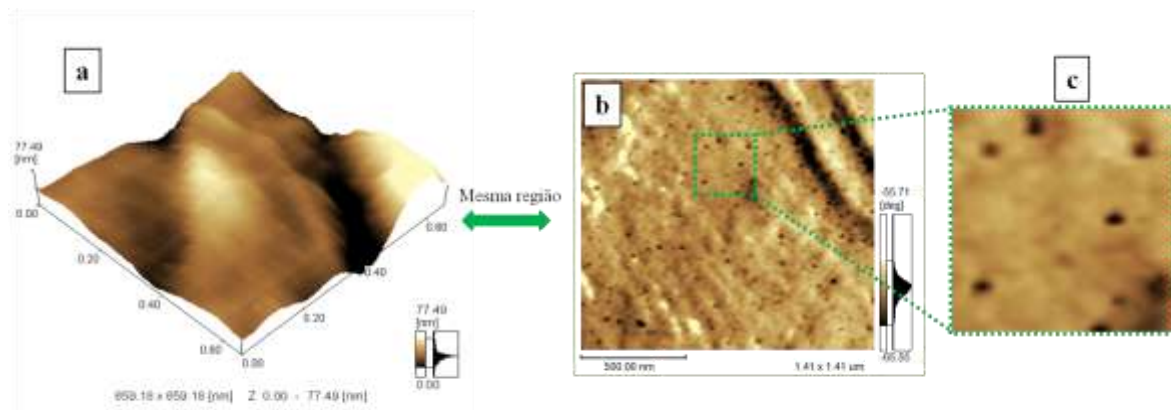
**Figura 50:** Microtomografia de seções transversais de: (a) laminado de amostras SAA, (b) laminado de amostras SAP, contendo 1, 5 e 10% de NTC em massa. Regiões com maior densidade de NTC estão representadas na região escuras nas imagens (SA - filme puro de poli (estireno co-acrilato de butila)). Filmes com  $\approx 0,5$  mm de espessura.

A melhor dispersão dos nanotubos de carbono nos nanocompósitos com SA pode estar relacionada à sua maior interação com o polímero. Como mostra a Figura 8, a estrutura do poli(estireno co-acrilato de butila), apresenta um anel aromático que favorece a interação com os NTCs *via* interações do tipo  $\pi$ . Além disso, a presença dos oxigênios



no grupo éster pode favorecer interações polares com os nanotubos principalmente tratados com ácido. Além disso as regiões saturadas da molécula podem proporcionar uma boa interação com a parte apolar da cadeia do surfactante, resultando em um compósito homogêneo e com boas propriedades.

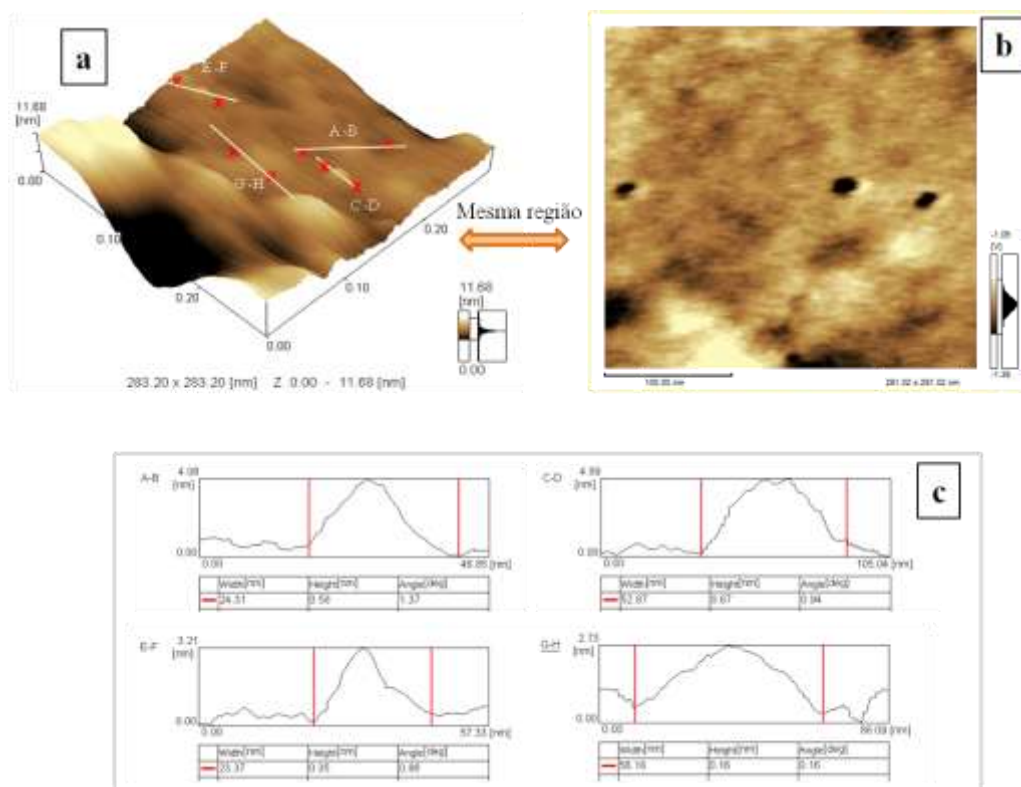
A Figura 51 mostra imagens de AFM nos modos topografia (a) e contraste de fase (b,c) da superfície do nanocompósito 2SAP fraturado em N<sub>2</sub> líquido. A imagem de contraste de fase (b) corresponde à mesma região cuja topografia está apresentada em (a).



**Figura 51:** Imagens de AFM nos modos topografia (a) e contraste de fase (b,c) da superfície fraturada em N<sub>2</sub> líquido da amostra 2SAP.

Na imagem de contraste de fase podemos observar diferenças viscoelásticas entre a matriz, mais macia (domínios claros) e as partículas (NTCs), mais duras, inseridas no polímero (domínios escuros). Na imagem topográfica é possível observar variações no relevo da superfície que quando observadas no modo contraste de fase, especialmente no zoom (Figura 51C), que podem ser associadas à nanotubos de carbono “saindo” da matriz. O fato destes NTCs não terem sido removidos durante a fratura é mais um indício da sua boa adesão com o polímero. É possível também observar na imagem de contraste de fase que a região analisada apresenta uma distribuição uniforme dos NTCs na matriz, sem a presença de aglomerados, corroborando dados obtidos nas microtomografias de raios X.

A Figura 52 mostra imagens de AFM nos modos topografia (a) e contraste de fase (b,d) da superfície do nanocompósito 7SAA obtidas da mesma forma que as imagens anteriores. A imagem de contraste de fase (b) corresponde à mesma região cuja topografia está apresentada em (a).

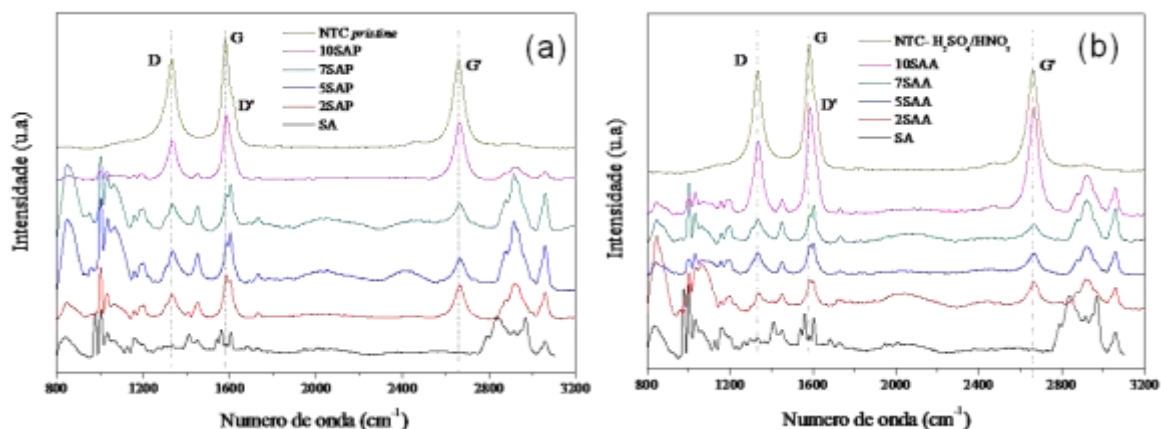


**Figura 52:** Imagens de AFM nos modos topografia (a) e contraste de fase (b) da superfície fraturada em N<sub>2</sub> líquido da amostra 7 SAA; (c) perfil topográfico de diferentes regiões (mostradas em “a”).

A morfologia superficial desse filme observada na imagem topográfica (Figura 52a), juntamente com as diferenças viscoelásticas na imagem de fase (Figura 52b), novamente evidencia a presença de nanotubos de carbono incorporados à matriz polimérica. Além dos NTCs (com diâmetros de 23 a 52 nm) saindo transversalmente do plano de fratura, podemos observar na região entre os pontos G e H, na imagem topográfica, a presença de um NTC ( $\approx 56$  nm de diâmetro) aderido paralelamente à superfície de fratura e ainda recoberto por uma capa polimérica, confirmando a boa adesão entre os componentes e indicando que nesse material não existem planos preferenciais de orientação dos NTCs na matriz.

#### 4.2.6 Nanocompósitos com o látex poli (estireno *co*-acrilato de butila): Caracterizações espectroscópicas

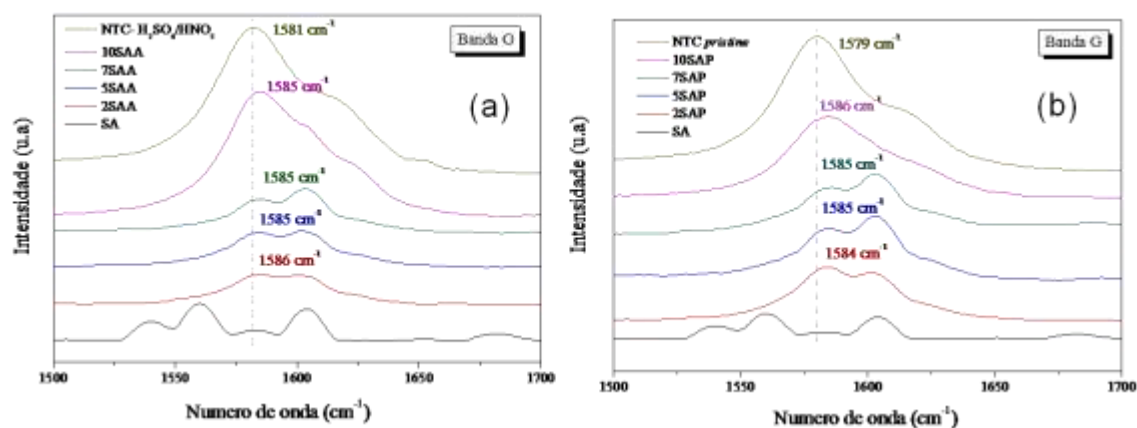
A Figura 53 mostra o conjunto de espectros Raman do poli(estireno *co*-acrilato de butila) puro, e dos nanocompósitos, do tipo SAP, com 2 e 10 % m.m<sup>-1</sup> e dos nanotubos *pristine*.



**Figura 53:** Espectros Raman do poli(estireno co-acrilato de butila), dos NTCs, e dos nanocompósitos do tipo (a) SAP e (b) SAA. Faixa espectral de 800 a 3200  $\text{cm}^{-1}$ .

Como podemos observar na Figura 53 o espectro do poli(estireno co-acrilato de butila) apresenta bandas características do polímero (Tabela 12). Os espectros dos nanotubos de carbono *pristine* e tratados apresentam todas as bandas características dos NTCs. Os espectros dos nanocompósitos, por sua vez, apresentam bandas relativas dos dois componentes.

Nos espectros da Figura 53 podemos observar deslocamentos, nos nanocompósitos das bandas dos NTCs para maiores números de onda, decorrentes da desagregação dos bandos de NTCs e sua subsequente dispersão na matriz. Os deslocamentos da banda G, como mostra a Figura 54, para esses compósitos de até 7  $\text{cm}^{-1}$ , são atribuídos às forças de compressão do polímero sobre os NTCs. Essa compressão é dependente do tipo de polímero usado.<sup>[82]</sup> Em compósitos envolvendo polímeros plásticos, por exemplo, esses deslocamentos podem facilmente chegar próximo de 20  $\text{cm}^{-1}$ . Em virtude da boa dispersão dos nanotubos ao longo dessa matriz, diferentemente da borracha natural, os deslocamentos observados foram diretamente proporcionais ao teor de nanotubos de carbono incorporados no polímero.

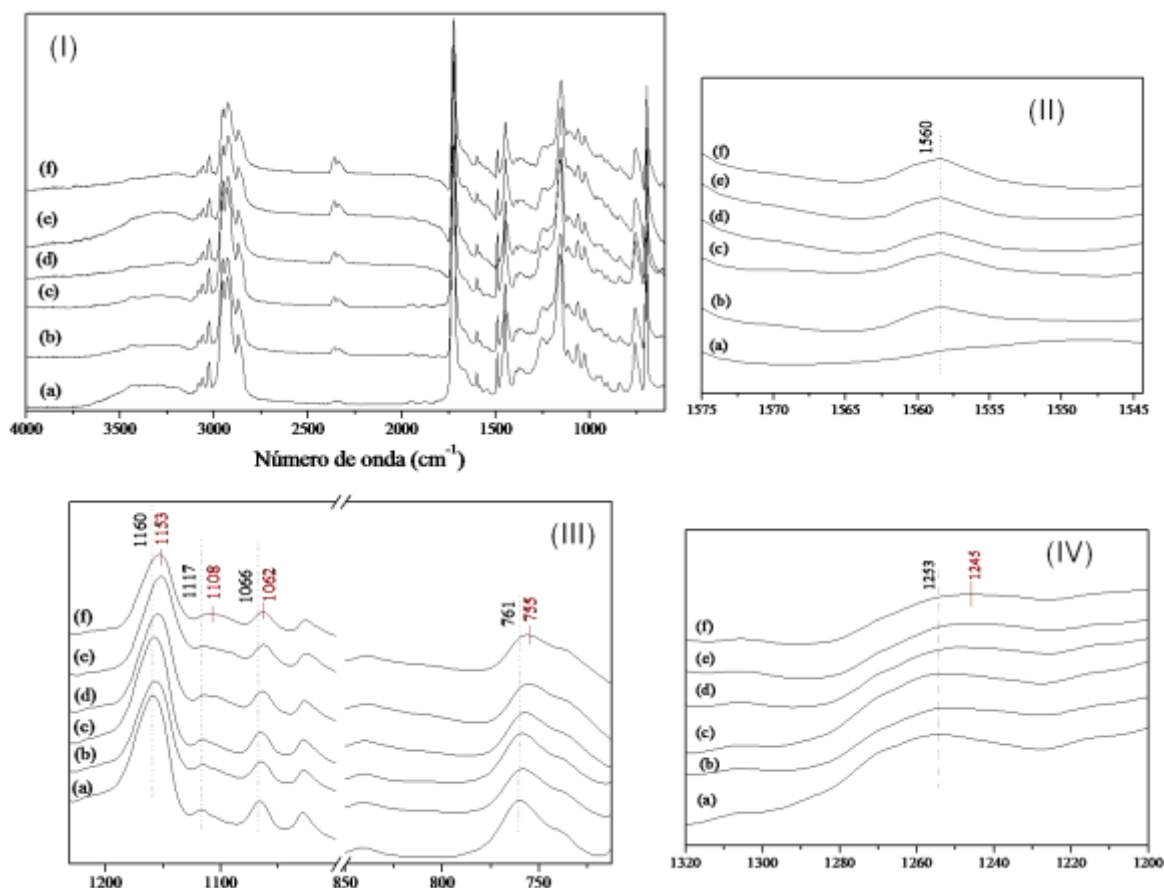


**Figura 54:** Espectros Raman do poli(estireno co-acrilato de butila), dos nanocompósitos do tipo (a) SAP juntamente com o dos NTCs pristine e (b) SAA juntamente com o dos NTCs submetidos ao tratamento ácido. Faixa espectral de 1500 a 1700  $\text{cm}^{-1}$ .

**Tabela 12:** Atribuições tentativas das bandas identificadas nos espectros Raman observadas nos nanocompósitos de poli(estireno co-acrilato de butila).<sup>[156]</sup>

Número de onda	Atribuição tentativa
3033	$\nu$ ( $=\text{CH}$ )
2974	$\nu_{\text{ass}}$ ( $-\text{CH}_3$ )
2837	$\nu$ ( $-\text{CH}_3$ )
1605	$\nu$ ( $\text{C}=\text{O}$ )
1335	Banda D (NTCs)
1580	Banda G (NTCs)
2655	Banda G' (NTCs)
1450	$\delta$ ( $-\text{CH}_2$ )
1369	$\gamma$ ( $-\text{CH}_2$ )
1159	$\nu$ ( $\text{C}-\text{C}$ ) <i>cis</i>
1029	$\nu$ ( $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ )
996	$\gamma$ ( $-\text{CH}$ )
842	$\delta$ ( $-\text{CH}$ ) no plano

A Figura 55-I apresenta os espectros de FTIR-ATR obtidos do poli(estireno *co*-acrilato de butila) e de amostras de nanocompósitos, tipo SAA, obtidos na região de 4000 a 600  $\text{cm}^{-1}$ .



**Figura 55:** (I) Espectros de FTIR-ATR do poli-estireno co-acrilato de butila (a); dos nanocompósitos 1SAA (b), 2SAA (c), 5SAA (d), 7SAA (e) e 10SAA (f); (II) Detalhe de 1575-1545  $\text{cm}^{-1}$  (III) Detalhe de 1200-700  $\text{cm}^{-1}$ ; (IV) Detalhe de 1320-1200  $\text{cm}^{-1}$ .

Nos espectros da Figura 55 podemos ver todas as bandas características do poli-estireno *co*-acrilato de butila. As bandas relativas ao poliestireno aparecem na faixa de 3150-3000  $\text{cm}^{-1}$  e 900-675  $\text{cm}^{-1}$ , correspondente aos estiramentos (C-H) do anel aromático, e na faixa de 1605-1595  $\text{cm}^{-1}$  devido ao estiramento das ligações (-C-C) aromáticas; o copolímero acrilato de butila apresenta bandas na faixa de 1730-1720  $\text{cm}^{-1}$  devido ao grupo carbonila (-C=O) e entre 1250-1240  $\text{cm}^{-1}$ , atribuídas aos estiramentos assimétricos do (-C-O-C). Nos nanocompósitos, além das bandas do copolímero é possível observar ainda o aparecimento da banda G dos NTCs em  $\approx 1560 \text{ cm}^{-1}$  (Figura 55- II).<sup>[157-159]</sup>

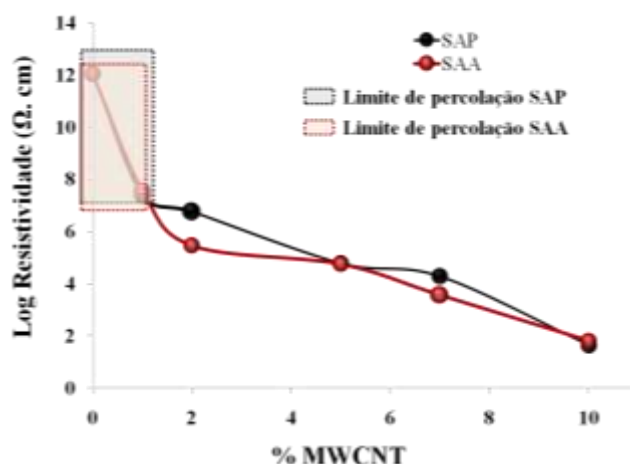
Conforme há um aumento do teor de NTCs no material, um visível deslocamento de algumas bandas para menores números de onda é observado (Figura 55-II e III). Esses deslocamentos são proporcionais ao teor de NTC incorporado no material, e são detectados tanto nas amostras tipo SAA quanto as tipo SAP. *i)* a banda de  $\nu(\text{C-O})$  em 1253  $\text{cm}^{-1}$  é deslocada para 1245  $\text{cm}^{-1}$  nos nanocompósitos; *ii)* a banda de  $\delta(-\text{C-O-C})$  em 1160  $\text{cm}^{-1}$  é deslocada para 1153  $\text{cm}^{-1}$  nos nanocompósitos; *iii)* as bandas em 1117 e 1066  $\text{cm}^{-1}$  devidas

aos  $\nu(-C-O)$ , em  $1117\text{ cm}^{-1}$  e  $1066\text{ cm}^{-1}$  se deslocam para  $1108$  e  $1062\text{ cm}^{-1}$  respectivamente. Estes deslocamentos, todos relacionados a modos vibracionais decorrentes de porções polares do polímero, podem ser um forte indicativo da ocorrência de interações eletrostáticas de caráter mais forte entre as moléculas do copolímero e os grupamentos funcionais (como carboxilas e hidroxilas) presentes na superfície dos NTCs. Os deslocamentos de  $761\text{ cm}^{-1}$  para  $755\text{ cm}^{-1}$  (estiramentos  $(-C-H)$  fora do plano do anel aromático), pode ser um indício de interação do tipo  $\pi$ , obtida através do alinhamento do anel do polímero com os anéis do NTCs.

#### **4.2.7 Propriedades dos nanocompósitos baseados em poli(estireno co-acrilato de butila)**

##### *4.2.7.1 Propriedades elétricas*

Em materiais cuja resistividade é maior que  $10^9\ \Omega\cdot\text{cm}$ , como é o caso do poli (estireno co-acrilato de butila) puro, a tensão elétrica possível de ser aplicada através do método de sonda por quatro pontas não é suficiente para “empurrar” os portadores de carga no material e assim gerar a corrente elétrica necessária para a obtenção do valor de resistividade.<sup>[114]</sup> Dessa forma, somente para o polímero puro, o valor utilizado para comparação com os nanocompósitos foi o valor médio ( $\approx 10^{12}\ \Omega\cdot\text{cm}$ ) descrito na literatura.<sup>[109, 160-161]</sup> A Figura 56 mostra o efeito da concentração de nanotubos de na resistividade elétrica dos nanocompósitos com poli(estireno co-acrilato de butila). Os resultados descritos são uma média dos valores obtidos nas duplicatas, nas duas direções da amostra em cada lado do filme.



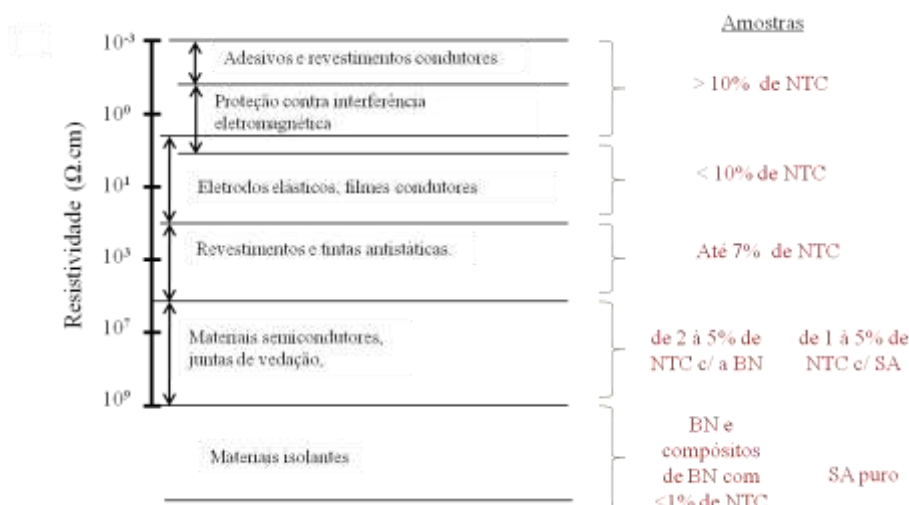
**Figura 56:** Efeito do aumento da concentração de nanotubos na resistividade elétrica dos nanocompósitos de poli (estireno co-acrilato de butila).

Como podemos observar na Figura 56, o efeito do aumento da concentração de nanotubos na resistividade elétrica, de uma forma geral, apresentou um comportamento similar entre os dois tipos de nanocompósitos (SAA e SAP), onde os limites de percolação encontrados são baixos, inferiores a 1% m.m<sup>-1</sup>. Esse baixo valor de percolação está intimamente relacionado à boa dispersão dos NTCs nessa matriz. Dada essa homogeneidade, diferentemente dos nanocompósitos com borracha natural, não foram observadas anisotropia nas propriedades elétricas dos materiais preparados com látex acrílico. O valor encontrado por Cavaillé *et. al.*<sup>[108]</sup> para o mesmo material, também preparado com látex, foi de 3% m.m<sup>-1</sup>.

Quanto aos valores de resistividade, reduções de onze ordens de grandeza foram obtidas com a incorporação de 10 % m.m<sup>-1</sup> em massa de NTC, valores similares aos obtidos por Cavaillé *et. al.*<sup>[108]</sup> Esses compósitos apresentaram-se mais de cinco ordens de grandeza mais condutores que os seus análogos preparados com a borracha natural. Isso se deve ao tipo de polímero utilizado e principalmente à maior dispersão dos NTCs na matriz.

Nanocompósitos poliméricos a base de carbono, que apresentam valores de resistividade inferiores a 10<sup>9</sup> Ω.cm, fazem parte de um importante grupo de materiais relativamente baratos para muitas aplicações principalmente relacionados à engenharia, tais como adesivos condutores de eletricidade, filmes e revestimentos anti-estática, materiais de blindagem de interferência eletromagnética para dispositivos eletrônicos, materiais de interface térmica, entre outros. A Figura 57 apresenta uma correlação entre as potenciais aplicações de materiais poliméricos a base de carbono de acordo com sua

resistividade elétrica, e em quais faixas os nanocompósitos preparados neste trabalho se enquadram.



**Figura 57:** Correlação entre as potenciais aplicações de materiais poliméricos a base de carbono, de acordo com sua resistividade elétrica, e sua relação com os nanocompósitos desenvolvidos nesse trabalho.

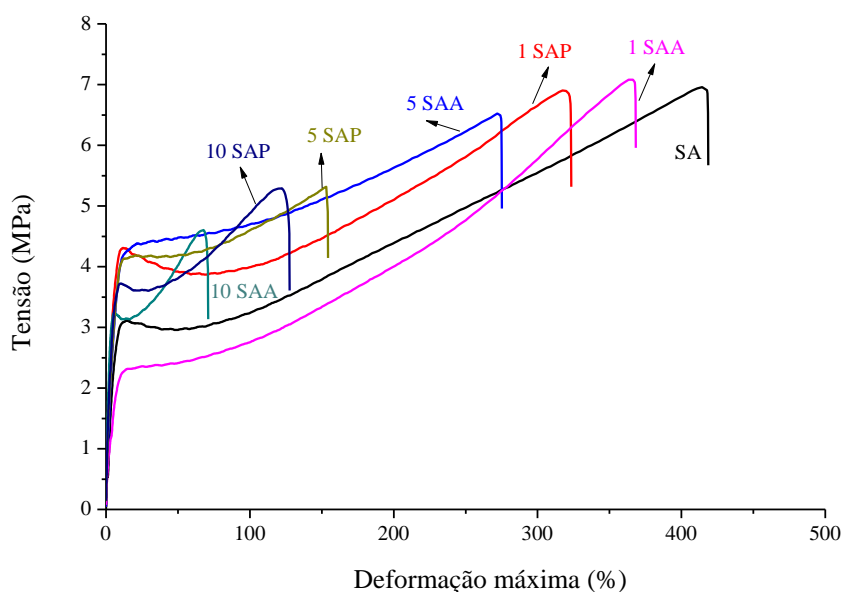
De acordo com a Figura 57 podemos observar que todos os nanocompósitos desenvolvidos nesse trabalho sejam aqueles preparados com a BN ou SA, apresentam potencial de aplicação em diversos materiais dado as propriedades elétricas resultantes.

#### 4.2.7.2 Propriedades mecânicas

Os ensaios de tensão-deformação foram realizados nos nanocompósitos e no polímero puro, de acordo com a mesma metodologia utilizada para a borracha natural. As curvas de tensão vs deformação estão representadas na Figura 58.

O poli(estireno co-acrilato de butila) puro apresentou um módulo de Young de 80 MPa, uma deformação elástica linear acima de 3 MPa seguida de um aumento acentuado na tensão até sua ruptura em 6,7 MPa, características típicas de um polímero amorfo, a uma temperatura superior à  $T_g$  (entre 293-300 K).<sup>[109, 113]</sup> Observa-se, nas curvas tensão-deformação dos nanocompósitos, que a tensão na região Hookeana aumenta linearmente até a elongação de 10% e em seguida, após um pequeno escoamento, as tensões sofrem aumentos acentuados até o momento da ruptura.





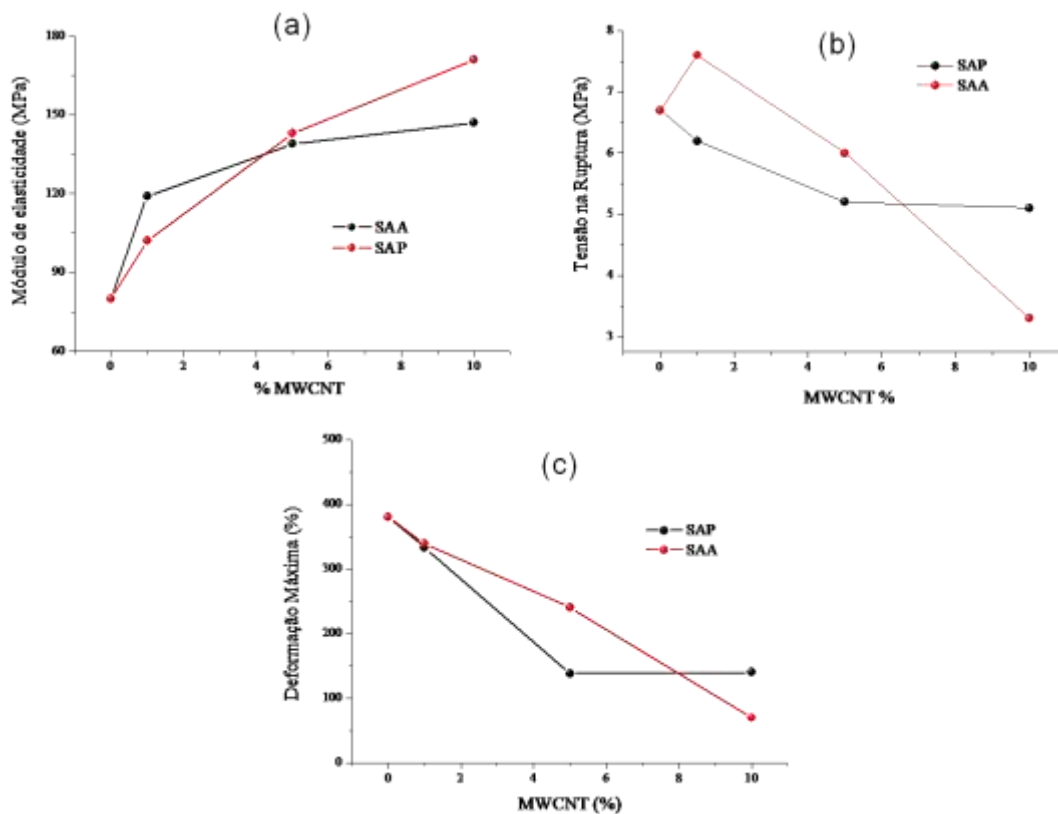
**Figura 58:** Curvas de tensão-deformação obtidas nos ensaios mecânicos para as amostras SAP e SAA.

A Tabela 13 apresenta os valores médios de módulo de Young, alongamento máximo e tensão na ruptura obtidos. A incorporação dos NTCs ao SA promoveu aumentos no módulo de Young em todas as amostras. Para os nanocompósitos 10SAA e 10SAP, por exemplo, os incrementos foram de até 220% comparados ao polímero puro, passando de 80 MPa no SA para 147 e 171 MPa para os dois compósitos, respectivamente. Valores encontrado na literatura mostram, para o mesmo polímero, um aumento no módulo de Young de  $\approx 600\%$  com a adição de  $15\% \text{ m.m}^{-1}$  de MWCNTs,<sup>[109]</sup> e aumentos de 400% com 10% em massa de MWCNTs para um polímero similar.<sup>[162]</sup>

**Tabela 13:** Módulo, alongamento máximo e tensão na ruptura do poli(estireno co-acrilato de butila) e dos nanocompósitos.

Amostra	Módulo de Young (MPa)	Tensão na ruptura (MPa)	Alongamento Máximo (%)
SA	$80 \pm 17$	$6,7 \pm 0,5$	$380 \pm 32$
1 SAA	$119 \pm 17$	$7,6 \pm 1,2$	$339 \pm 21$
5 SAA	$140 \pm 19$	$6,0 \pm 2,2$	$240 \pm 112$
10 SAA	$147 \pm 7$	$3,3 \pm 1$	$70 \pm 15$
1 SAP	$103 \pm 12$	$6,2 \pm 1,8$	$333 \pm 116$
5 SAP	$144 \pm 30$	$5,2 \pm 0,6$	$138 \pm 80$
10 SAP	$171 \pm 15$	$5,1 \pm 2$	$140 \pm 57$

Na Figura 59 são apresentados gráficos que correlacionam os aumentos no módulo de Young (a), da tensão máxima (b) e deformação máxima (c) alcançadas no momento da ruptura, com aumento do teor de NTC inserido do material.

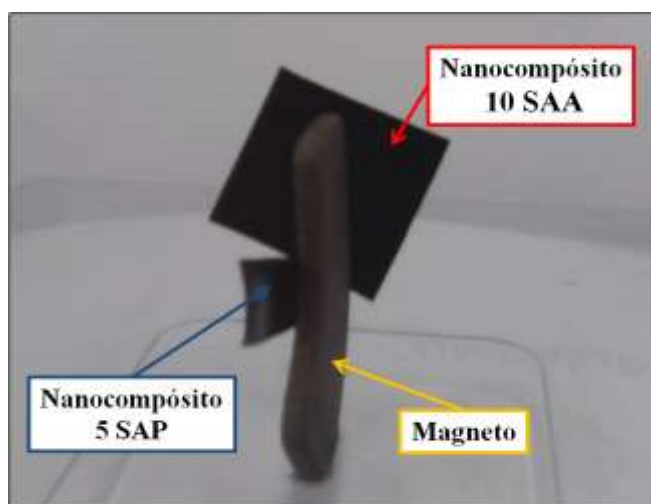


**Figura 59:** Evolução do módulo de Young (a), da tensão na ruptura (b) e da deformação máxima (c) e em função da concentração de NTCs nos nanocompósitos com SA.

Quanto à deformação máxima, observou-se a ruptura dos nanocompósitos em elongações de cerca de 70 e 340 %, abaixo dos 380 % do polímero puro. As tensões no momento da ruptura dos nanocompósitos também foram inferiores à do AS, sem preenchimento, apresentando uma perda na tenacidade do material de até 50% para na amostra 10SAA. O mesmo fenômeno já foi observado para nanocompósitos preparados com esse copolímero, onde o enfraquecimento do material é atribuído a um processo de endurecimento, inexistente no SA puro, promovido pela presença dos NTCs, que poderiam favorecer o alinhamento das cadeias macromoleculares durante a tensão do material. Um alongamento das cadeias macromoleculares do copolímero sob elevada pressão resultaria no aumento na rigidez observada nesses nanocompósitos.<sup>[109]</sup> Acredita-se que esse alinhamento das cadeias, no sentido da tensão aplicada, é favorecido pela boa adesão entre os NTCs e o copolímero.

#### 4.2.7.3 Propriedades magnéticas

A inserção de nanotubos de carbono com as cavidades preenchidas por espécies magnéticas, da mesma forma que para a borracha natural, adere propriedades magnéticas aos nanocompósitos preparados com o poli(estireno co-acrilato de butila), como pode ser visto na Figura 60



**Figura 60:** Fotografia dos nanocompósitos 5SAP de (2cm×2cm×0,5mm) e 10SAA (2cm×2cm×0,5mm) atraídos por um magneto.

A presença desse tipo de propriedade nessa matriz específica é bastante interessante, principalmente quando considerada a sua ampla utilização como material de revestimentos e como resina na formulação de tintas. Esses nanocompósitos podem ser aplicados em tintas e revestimentos de aeronaves, salas hospitalares, equipamentos eletrônicos evitando principalmente os efeitos das interferências eletromagnéticas e eletrostáticas.

## 5 CONCLUSÕES

Visando a produção das melhores e mais estáveis dispersões aquosas, a fim de preparar nanocompósitos com as propriedades desejadas, os nanotubos utilizados nesse trabalho foram submetidos a modificações superficiais através de tratamentos oxidativos e/ou através da adsorção de moléculas do tensoativo dodecil sulfato de sódio. Os NTCs *pristine* com SDS e os nanotubos submetidos ao tratamento com a mistura de  $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{HNO}_3$  propiciam as dispersões mais adequadas para a síntese dos nanocompósitos.

Nanocompósitos de látices poliméricos e nanotubos de carbono foram preparados, sem a utilização de solventes orgânicos, a partir da mistura direta dos látices e dispersões aquosas de NTCs.

Por meio de diversas técnicas constatou-se que a estruturação dos nanocompósitos preparados, principalmente os de borracha natural, é fortemente associada à concentração de NTCs adicionada, não havendo diferenças significativas ligadas ao tipo de modificação superficial a qual o nanotubo foi submetido.

Uma boa adesão entre os NTCs e as matrizes poliméricas estudadas pode ser observada por meio de imagens de AFM. As mesmas imagens mostram indícios de que a interação entre a BN e os NTCs se dá diretamente através das moléculas de poli(cis,1-4-isopreno).

Observou-se que a incorporação dos NTCs não altera estruturalmente os polímeros. Nos nanocompósitos de poli(estireno co-acrilato de butila) acredita-se que a interação NTC/polímero ocorre provavelmente através de interações eletrostáticas entre os grupamentos funcionais do NTC e os oxigênios do polímero, além de interações tipo  $\pi$  entre o estireno da matriz e os anéis dos NTCs.

Graças à formação de redes de NTCs interconectados no interior da matriz, propriedades elétricas nos nanocompósitos tiveram incrementos bastantes significativos comparados aos polímeros puros. A condutividade elétrica nos nanocompósitos de borracha natural mostrou-se ser uma propriedade anisotrópica.

A formação de redes também é responsável pela maior resistência à sorção de solventes apresentada pelos nanocompósitos de borracha natural frente ao polímero puro.

Nos ensaios de tração foi observado que à medida que se incorpora NTC à borracha natural o material praticamente não perde elasticidade, aumentando o módulo de Young e até 3,5%  $\text{m.m}^{-1}$  a resistência à tração. Nos nanocompósitos de SA a adição de NTCs promoveu aumentos no módulo de elasticidade do material.

Imagens de MFM confirmaram a natureza magnética dos nanocompósitos, propiciada graças à presença de espécies magnéticas no interior dos nanotubos utilizados, adicionando uma propriedade inédita para este tipo de material.

Como conclusão final, pode-se afirmar que os objetivos iniciais do trabalho foram alcançados de forma satisfatória. Foi desenvolvido um método adequado para a preparação de nanocompósitos polímero/NTC preenchidos, partindo-se de látices poliméricos e dispersões aquosas dos NTCs. Os materiais obtidos apresentaram multifuncionalidade, com novas propriedades elétricas, térmicas, mecânicas, químicas e magnéticas, que os fazem candidatos em potencial para aplicações em um grande número de sistemas. Esforços nesta direção fazem parte da continuidade natural deste trabalho.

## **6 ETAPAS FUTURAS**

As etapas a serem desenvolvidas compreendem:

- finalizar as caracterizações dos nanocompósitos de SAA, principalmente por microscopia eletrônica (MEV e MET);
- avaliar as propriedades magnéticas dos nanocompósitos através de medidas de magnetização;
- preparo e avaliação dos nanocompósitos utilizando outros tipos de surfactantes (catiônicos e não-iônicos);
- estudo da viabilidade de aplicação dos materiais obtidos em diferentes sistemas;
- estudo de outros látices poliméricos.

## 7 REFERÊNCIAS

- [1] DRESSELHAUS, G., ET AL., UNUSUAL PROPERTIES AND STRUCTURE OF CARBON NANOTUBES. **Annual Review of Materials Research**, v. 34, p.247, 2004.
- [2] IUPAC, Amorphous Carbon, Compêndio de IUPAC da terminologia química (pdf), 2a edição, união internacional do Chemistry puro e aplicado. Disponível em: <http://old.iupac.org/goldbook/A00294.pdf>. v., 2006.
- [3] ALLEN, M. J., TUNG, V. C., KANER, R. B., Honeycomb Carbon: A Review of Graphene. **Chemical Reviews**, v. 110, p.132-145, 2009.
- [4] GEIM, A. K., NOVOSELOV, K. S., The rise of graphene. **Nat Mater**, v. 6, p.183-191, 2007.
- [5] KROTO, H. W. H., J. R.; O'BRIEN, S. C.; CURL, R. F.; SMALLEY, R. E., C60: Buckminsterfullerene. **Nature**, v. 318, p.162-163 1985.
- [6] DRESSELHAUS, M. S. D., G. AND JORIO, A., **Physical Properties of Carbon Nanotubes**, Springer, 2008.
- [7] IJIMA, S., Helical microtubules of graphitic carbon. **Nature**, v. 354, p.56-58, 1991.
- [8] SAITO, Y., NAKAHIRA, T., UEMURA, S., Growth Conditions of Double-Walled Carbon Nanotubes in Arc Discharge. **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 107, p.931-934, 2003.
- [9] ZHAO, X., OHKOHCHI, M., INOUE, S., SUZUKI, T., KADOYA, T., ANDO, Y., Large-scale purification of single-wall carbon nanotubes prepared by electric arc discharge. **Diamond and Related Materials**, v. 15, p.1098-1102,
- [10] ZHANG, Y., IJIMA, S., Formation of single-wall carbon nanotubes by laser ablation of fullerenes at low temperature. **Applied Physics Letters**, v. 75, p.3087-3089, 1999.
- [11] SCOTT, C. D., AREPALLI, S., NIKOLAEV, P., SMALLEY, R. E., Growth mechanisms for single-wall carbon nanotubes in a laser-ablation process. **Applied Physics A: Materials Science & Processing**, v. 72, p.573-580, 2001.

- [12] INÉS, R., ET AL., Control of the Properties of Carbon Nanotubes Synthesized by CVD for Application in Electrochemical Biosensors. **Microchimica Acta**, v., 2005.
- [13] CASSELL, A. M., RAYMAKERS, J. A., KONG, J., DAI, H., Large Scale CVD Synthesis of Single-Walled Carbon Nanotubes. **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 103, p.6484-6492, 1999.
- [14] HIRAOKA, T., KAWAKUBO, T., KIMURA, J., TANIGUCHI, R., OKAMOTO, A., OKAZAKI, T., SUGAI, T., OZEKI, Y., YOSHIKAWA, M., SHINOHARA, H., Selective synthesis of double-wall carbon nanotubes by CCVD of acetylene using zeolite supports. **Chemical Physics Letters**, v. 382, p.679-685, 2003.
- [15] SUGAI, T., YOSHIDA, H., SHIMADA, T., OKAZAKI, T., SHINOHARA, H., BANDOW, S., New Synthesis of High-Quality Double-Walled Carbon Nanotubes by High-Temperature Pulsed Arc Discharge. **Nano Letters**, v. 3, p.769-773, 2003.
- [16] DAI, H., Carbon Nanotubes: Synthesis, Integration, and Properties. **Accounts of Chemical Research**, v. 35, p.1035-1044, 2002.
- [17] Progress and Perspectives in the Carbon Nanotube World , em <http://www.azonano.com/details.asp?ArticleID=2619> (último acesso em January, 8, 2011).
- [18] EBBESEN, T. W., LEZEC, H. J., HIURA, H., BENNETT, J. W., GHAEMI, H. F., THIO, T., Electrical conductivity of individual carbon nanotubes. **Nature**, v. 382, p.54-56, 1996.
- [19] DAS, S. K., PRAKASH, R. 2009. Electrical properties of multiwalled carbon nanotubes /polyaniline nanocomposite. Pp. 525-527. *Emerging Trends in Electronic and Photonic Devices & Systems, 2009. ELECTRO '09. International Conference on.*
- [20] KATAURA, H., KUMAZAWA, Y., MANIWA, Y., UMEZU, I., SUZUKI, S., OHTSUKA, Y., ACHIBA, Y., Optical properties of single-wall carbon nanotubes. **Synthetic Metals**, v. 103, p.2555-2558, 1999.
- [21] O'CONNELL, M. J., **Carbon nanotubes: properties and applications.**, CRC Press., 2006.



- [22] RAO, A. M., RICHTER, E., BANDOW, S., CHASE, B., EKLUND, P. C., WILLIAMS, K. A., FANG, S., SUBBASWAMY, K. R., MENON, M., THESS, A., SMALLEY, R. E., DRESSELHAUS, G., DRESSELHAUS, M. S., Diameter-Selective Raman Scattering from Vibrational Modes in Carbon Nanotubes. **Science**, v. 275, p.187-191, 1997.
- [23] SCHÖNENBERGER, C., BACHTOLD, A., STRUNK, C., SALVETAT, J. P., FORRÓ, L., Interference and Interaction in multi-wall carbon nanotubes. **Applied Physics A: Materials Science & Processing**, v. 69, p.283-295, 1999.
- [24] OUYANG, M., HUANG, J.-L., LIEBER, C. M., Fundamental Electronic Properties and Applications of Single-Walled Carbon Nanotubes. **Accounts of Chemical Research**, v. 35, p.1018-1025, 2002.
- [25] RUOFF, R. S., LORENTS, D. C., Mechanical and thermal properties of carbon nanotubes. **Carbon**, v. 33, p.925-930, 1995.
- [26] IJIMA, S. B., C. ; MAITI, A. AND BERNHOLC, J., Structural flexibility of carbon nanotubes. **Chem. Phys.**, v. 104, 1995.
- [27] ANDREWS, R., JACQUES, D., MINOT, M., RANTELL, T., Fabrication of Carbon Multiwall Nanotube/Polymer Composites by Shear Mixing. **Macromolecular Materials and Engineering**, v. 287, p.395-403, 2002.
- [28] LI, Q., ET AL., Measuring the thermal conductivity of individual carbon nanotubes by the Raman shift method. **Nanotechnology**, v. 20, p.145702, 2009.
- [29] HAN, Z., FINA, A., Thermal conductivity of carbon nanotubes and their polymer nanocomposites: A review. **Progress in Polymer Science**, v. In Press, Corrected Proof,
- [30] SUN, Y.-P., FU, K., LIN, Y., HUANG, W., Functionalized Carbon Nanotubes: Properties and Applications. **Accounts of Chemical Research**, v. 35, p.1096-1104, 2002.
- [31] DYKE, C. A., TOUR, J. M., Covalent Functionalization of Single-Walled Carbon Nanotubes for Materials Applications. **The Journal of Physical Chemistry A**, v. 108, p.11151-11159, 2004.

- [32] HARRISON, B. S., ATALA, A., Carbon nanotube applications for tissue engineering. **Biomaterials**, v. 28, p.344-353, 2007.
- [33] TERRONES, M., Science and technology of the twenty-first century: Synthesis, properties and applications of carbon nanotubes. **Annual Review of Materials Research**, v. 33, p.419-501, 2003.
- [34] SALVATIERRA, R. V., Nanocompósitos de Polianilina e Nanotubos de Carbono por Polimerização Interfacial, Dissertação de Mestrado - Universidade Federal do Paraná, 2010.
- [35] BAUGHMAN, R. H., ZAKHIDOV, A. A., DE HEER, W. A., Carbon Nanotubes--the Route Toward Applications. **Science**, v. 297, p.787-792, 2002.
- [36] HOU, P.-X., LIU, C., CHENG, H.-M., Purification of carbon nanotubes. **Carbon**, v. 46, p.2003-2025, 2008.
- [37] DATSYUK, V., KALYVA, M., PAPAGELIS, K., PARTHENIOS, J., TASIS, D., SIOKOU, A., KALLITSIS, I., GALIOTIS, C., Chemical oxidation of multiwalled carbon nanotubes. **Carbon**, v. 46, p.833-840, 2008.
- [38] KYOTANI, T., NAKAZAKI, S., XU, W.-H., TOMITA, A., Chemical modification of the inner walls of carbon nanotubes by HNO<sub>3</sub> oxidation. **Carbon**, v. 39, p.782-785, 2001.
- [39] LIU, M., YANG, Y., ZHU, T., LIU, Z., Chemical modification of single-walled carbon nanotubes with peroxytrifluoroacetic acid. **Carbon**, v. 43, p.1470-1478, 2005.
- [40] SPITALSKÝ, Z., KRONTRIRAS, C. A., GEORGA, S. N., GALIOTIS, C., Effect of oxidation treatment of multiwalled carbon nanotubes on the mechanical and electrical properties of their epoxy composites. **Composites Part A: Applied Science and Manufacturing**, v. 40, p.778-783, 2009.
- [41] ANAZAWA, K., SHIMOTANI, K., MANABE, C., WATANABE, H., SHIMIZU, M., High-purity carbon nanotubes synthesis method by an arc discharging in magnetic field. **Applied Physics Letters**, v. 81, p.739-741, 2002.

- [42] SHELIMOV, K. B., ESENALIEV, R. O., RINZLER, A. G., HUFFMAN, C. B., SMALLEY, R. E., Purification of single-wall carbon nanotubes by ultrasonically assisted filtration. **Chemical Physics Letters**, v. 282, p.429-434, 1998.
- [43] BOM, D., ANDREWS, R., JACQUES, D., ANTHONY, J., CHEN, B., MEIER, M. S., SELEGUE, J. P., Thermogravimetric Analysis of the Oxidation of Multiwalled Carbon Nanotubes: Evidence for the Role of Defect Sites in Carbon Nanotube Chemistry. **Nano Letters**, v. 2, p.615-619, 2002.
- [44] MARQUES, R. R. N., MACHADO, B. F., FARIA, J. L., SILVA, A. M. T., Controlled generation of oxygen functionalities on the surface of Single-Walled Carbon Nanotubes by HNO<sub>3</sub> hydrothermal oxidation. **Carbon**, v. 48, p.1515-1523, 2010.
- [45] MEYER, C., ET AL., Oxidation induced shifts of Raman modes of carbon nanotubes. **physica status solidi (b)**, v., p.NA, 2008.
- [46] STOBINSKI, L., LESIAK, B., KÖVÉR, L., TÓTH, J., BINIAK, S., TRYKOWSKI, G., JUDEK, J., Multiwall carbon nanotubes purification and oxidation by nitric acid studied by the FTIR and electron spectroscopy methods. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 501, p.77-84, 2010.
- [47] ZHANG, N., ET AL., Functionalization of carbon nanotubes by potassium permanganate assisted with phase transfer catalyst. **Smart Materials and Structures**, v. 11, p.962, 2002.
- [48] TASIS, D., TAGMATARCHIS, N., BIANCO, A., PRATO, M., Chemistry of Carbon Nanotubes. **Chemical Reviews**, v. 106, p.1105-1136, 2006.
- [49] SPITALSKY, Z., TASIS, D., PAPAGELIS, K., GALIOTIS, C., Carbon nanotube-polymer composites: Chemistry, processing, mechanical and electrical properties. **Progress in Polymer Science**, v. 35, p.357-401, 2010.
- [50] ZHOU, Q. F., ZHANG, Q. Q., ZHANG, J. X., ZHANG, L. Y., YAO, X., Preparation and optical properties of TiO<sub>2</sub> nanocrystalline particles dispersed in SiO<sub>2</sub> nanocomposites. **Materials Letters**, v. 31, p.39-42, 1997.

- [51] WEI, L., HU, N., ZHANG, Y., Synthesis of Polymer—Mesoporous Silica Nanocomposites. **Materials**, v. 3, p.4066-4079, 2010.
- [52] BRAGANÇA, F. D. C., VALADARES, L. F., LEITE, C. A. D. P., GALEMBECK, F., Counterion Effect on the Morphological and Mechanical Properties of Polymer–Clay Nanocomposites Prepared in an Aqueous Medium. **Chemistry of Materials**, v. 19, p.3334-3342, 2007.
- [53] VALADARES, L. F., LEITE, C. A. P., GALEMBECK, F., Preparation of natural rubber-montmorillonite nanocomposite in aqueous medium: evidence for polymer-platelet adhesion. **Polymer**, v. 47, p.672-678, 2006.
- [54] MORGAN, A. B., Flame retarded polymer layered silicate nanocomposites: a review of commercial and open literature systems. **Polymers for Advanced Technologies**, v. 17, p.206-217, 2006.
- [55] CHRONAKIS, I. S., Novel nanocomposites and nanoceramics based on polymer nanofibers using electrospinning process--A review. **Journal of Materials Processing Technology**, v. 167, p.283-293, 2005.
- [56] LOOS, M. R., ABETZ, V., SCHULTE, K., In Situ Synthesis of Polyoxadiazoles (POD) and Carbon Black (CB) as an Approach to POD/CB Nanocomposites. **Composites Part B: Engineering**, v. In Press, Accepted Manuscript,
- [57] AHIR, S. V., HUANG, Y. Y., TERENTJEV, E. M., Polymers with aligned carbon nanotubes: Active composite materials. **Polymer**, v. 49, p.3841-3854, 2008.
- [58] COLEMAN, J. N., KHAN, U., BLAU, W. J., GUN'KO, Y. K., Small but strong: A review of the mechanical properties of carbon nanotube-polymer composites. **Carbon**, v. 44, p.1624-1652, 2006.
- [59] KI, H. S., YEUM, J. H., CHOE, S., KIM, J. H., CHEONG, I. W., Fabrication of transparent conductive carbon nanotubes/polyurethane-urea composite films by solvent evaporation-induced self-assembly (EISA). **Composites Science and Technology**, v. 69, p.645-650, 2009.

- [60] DOMINGUES, S. H., SALVATIERRA, R. V., OLIVEIRA, M. M., ZARBIN, A. J. G., Transparent and conductive thin films of graphene/polyaniline nanocomposites prepared through interfacial polymerization. **Chemical Communications**, v., 2011.
- [61] KIM, H., ABDALA, A. A., MACOSKO, C. W., Graphene/Polymer Nanocomposites. **Macromolecules**, v. 43, p.6515-6530, 2010.
- [62] COLEMAN, J. N., KHAN, U., GUN'KO, Y. K., Mechanical Reinforcement of Polymers Using Carbon Nanotubes. **Advanced Materials**, v. 18, p.689-706, 2006.
- [63] AJAYAN, P. M., STEPHAN, O., COLLIEX, C., TRAUTH, D., Aligned Carbon Nanotube Arrays Formed by Cutting a Polymer Resin--Nanotube Composite. **Science**, v. 265, p.1212-1214, 1994.
- [64] GANGOPADHYAY, R., DE, A., Conducting Polymer Nanocomposites: A Brief Overview. **Chemistry of Materials**, v. 12, p.608-622, 2000.
- [65] CAVA, C. E., POSSAGNO, R., SCHNITZLER, M. C., ROMAN, P. C., OLIVEIRA, M. M., LEPIENSKY, C. M., ZARBIN, A. J. G., ROMAN, L. S., Iron- and iron oxide-filled multi-walled carbon nanotubes: Electrical properties and memory devices. **Chemical Physics Letters**, v. 444, p.304-308, 2007.
- [66] BOKOBZA, L., Mechanical, electrical and spectroscopic investigations of carbon nanotube-reinforced elastomers. **Vibrational Spectroscopy**, v. 51, p.52-59, 2009.
- [67] BOKOBZA, L., RAPOPORT, O., Reinforcement of natural rubber. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 85, p.2301-2316, 2002.
- [68] GONZÁLEZ-VIDAL, N., DE ILARDUYA, A. M., MUÑOZ-GUERRA, S., CASTELL, P., MARTÍNEZ, M. T., Synthesis and properties of poly(hexamethylene terephthalate)/multiwall carbon nanotubes nanocomposites. **Composites Science and Technology**, v. 70, p.789-796, 2010.
- [69] SAHOO, N. G., JUNG, Y. C., YOO, H. J., CHO, J. W., Effect of Functionalized Carbon Nanotubes on Molecular Interaction and Properties of Polyurethane Composites. **Macromolecular Chemistry and Physics**, v. 207, p.1773-1780, 2006.

- [70] CHEN, L., PANG, X.-J., QU, M.-Z., ZHANG, Q.-T., WANG, B., ZHANG, B.-L., YU, Z.-L., Fabrication and characterization of polycarbonate/carbon nanotubes composites. **Composites Part A: Applied Science and Manufacturing**, v. 37, p.1485-1489, 2006.
- [71] SAHOO, N. G., RANA, S., CHO, J. W., LI, L., CHAN, S. H., Polymer nanocomposites based on functionalized carbon nanotubes. **Progress in Polymer Science**, v. 35, p.837-867, 2010.
- [72] HU, N., ZHOU, H., DANG, G., RAO, X., CHEN, C., ZHANG, W., Efficient dispersion of multi-walled carbon nanotubes by in situ polymerization. **Polymer International**, v. 56, p.655-659, 2007.
- [73] HUANG, F., VANHAECKE, E., CHEN, D., In situ polymerization and characterizations of polyaniline on MWCNT powders and aligned MWCNT films. **Catalysis Today**, v. 150, p.71-76, 2010.
- [74] XU, Y., LIN, S., PENG, X., LUO, W.-A., GAL, J.-Y., DAI, L., Chemical fabrication of polyaniline/multi-walled carbon nanotubes composites as supports of Pt for methanol electrooxidation. **SCIENCE CHINA Chemistry**, v. 53, p.2006-2014, 2010.
- [75] SALVATIERRA, R. V., OLIVEIRA, M. M., ZARBIN, A. J. G., One-Pot Synthesis and Processing of Transparent, Conducting, and Freestanding Carbon Nanotubes/Polyaniline Composite Films. **Chemistry of Materials**, v., p.null-null, 2010.
- [76] CIPRIANO, B. H., KOTA, A. K., GERSHON, A. L., LASKOWSKI, C. J., KASHIWAGI, T., BRUCK, H. A., RAGHAVAN, S. R., Conductivity enhancement of carbon nanotube and nanofiber-based polymer nanocomposites by melt annealing. **Polymer**, v. 49, p.4846-4851, 2008.
- [77] MAMEDOV, A. A., KOTOV, N. A., PRATO, M., GULDI, D. M., WICKSTED, J. P., HIRSCH, A., Molecular design of strong single-wall carbon nanotube/polyelectrolyte multilayer composites. **Nat Mater**, v. 1, p.190-194, 2002.
- [78] ALLAOUI, A., BAI, S., CHENG, H. M., BAI, J. B., Mechanical and electrical properties of a MWNT/epoxy composite. **Composites Science and Technology**, v. 62, p.1993-1998, 2002.

- [79] YEH, M.-K., TAI, N.-H., LIU, J.-H., Mechanical behavior of phenolic-based composites reinforced with multi-walled carbon nanotubes. **Carbon**, v. 44, p.1-9, 2006.
- [80] MATHUR, R. B., CHATTERJEE, S., SINGH, B. P., Growth of carbon nanotubes on carbon fibre substrates to produce hybrid/phenolic composites with improved mechanical properties. **Composites Science and Technology**, v. 68, p.1608-1615, 2008.
- [81] MITCHELL, C. A., BAHR, J. L., AREPALLI, S., TOUR, J. M., KRISHNAMOORTI, R., Dispersion of Functionalized Carbon Nanotubes in Polystyrene. **Macromolecules**, v. 35, p.8825-8830, 2002.
- [82] MCNALLY, T., PÖTSCHKE, P., HALLEY, P., MURPHY, M., MARTIN, D., BELL, S. E. J., BRENNAN, G. P., BEIN, D., LEMOINE, P., QUINN, J. P., Polyethylene multiwalled carbon nanotube composites. **Polymer**, v. 46, p.8222-8232, 2005.
- [83] BARROSO-BUJANS, F., VERDEJO, R., PÉREZ-CABERO, M., AGOURAM, S., RODRÍGUEZ-RAMOS, I., GUERRERO-RUIZ, A., LÓPEZ-MANCHADO, M. A., Effects of functionalized carbon nanotubes in peroxide crosslinking of diene elastomers. **European Polymer Journal**, v. 45, p.1017-1023, 2009.
- [84] BOKOBZA, L., Multiwall carbon nanotube elastomeric composites: A review. **Polymer**, v. 48, p.4907-4920, 2007.
- [85] BROZA, G., Thermoplastic elastomers with multi-walled carbon nanotubes: Influence of dispersion methods on morphology. **Composites Science and Technology**, v. 70, p.1006-1010, 2010.
- [86] LORENZ, H., FRITZSCHE, J., DAS, A., STÖCKELHUBER, K. W., JURK, R., HEINRICH, G., KLÜPPEL, M., Advanced elastomer nano-composites based on CNT-hybrid filler systems. **Composites Science and Technology**, v. 69, p.2135-2143, 2009.
- [87] PEDRONI, L. G., SOTO-OVIEDO, M. A., ROSOLEN, J. M., FELISBERTI, M. I., NOGUEIRA, A. F., Conductivity and mechanical properties of composites based on MWCNTs and styrene-butadiene-styrene block<sup>TM</sup> copolymers. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 112, p.3241-3248, 2009.

- [88] DU, F., SCOGNA, R. C., ZHOU, W., BRAND, S., FISCHER, J. E., WINEY, K. I., Nanotube Networks in Polymer Nanocomposites: Rheology and Electrical Conductivity. **Macromolecules**, v. 37, p.9048-9055, 2004.
- [89] SANDLER, J. K. W., KIRK, J. E., KINLOCH, I. A., SHAFFER, M. S. P., WINDLE, A. H., Ultra-low electrical percolation threshold in carbon-nanotube-epoxy composites. **Polymer**, v. 44, p.5893-5899, 2003.
- [90] KIM, H. M., KIM, K., LEE, S. J., JOO, J., YOON, H. S., CHO, S. J., LYU, S. C., LEE, C. J., Charge transport properties of composites of multiwalled carbon nanotube with metal catalyst and polymer: application to electromagnetic interference shielding. **Current Applied Physics**, v. 4, p.577-580, 2004.
- [91] HA, M. L. P., GRADY, B. P., LOLLI, G., RESASCO, D. E., FORD, W. T., Composites of Single-Walled Carbon Nanotubes and Styrene-Isoprene Copolymer Latices. **Macromolecular Chemistry and Physics**, v. 208, p.446-456, 2007.
- [92] PEDRONI, L. G., Nanocompósitos elastoméricos baseados em MWCNTs: Preparação caracterização e propriedades., Dissertação de Mestrado, Instituto de Química- Unicamp, 2009.
- [93] MAMUNYA, Y., BOUDENNE, A., LEOVKA, N., IBOS, L., CANDAU, Y., LISUNOVA, M., Electrical and thermophysical behaviour of PVC-MWCNT nanocomposites. **Composites Science and Technology**, v. 68, p.1981-1988, 2008.
- [94] COSTACHE, M. C., WANG, D., HEIDECKER, M. J., MANIAS, E., WILKIE, C. A., The thermal degradation of poly(methyl methacrylate) nanocomposites with montmorillonite, layered double hydroxides and carbon nanotubes. **Polymers for Advanced Technologies**, v. 17, p.272-280, 2006.
- [95] SPERLING, L. H., **Introduction to Physical Polymer Science** JOHN WILEY & SONS, INC. PUBLICATION, 2006.
- [96] RIPPEL, M. M., LEE, L.-T., LEITE, C. A. P., GALEMBECK, F., Skim and cream natural rubber particles: colloidal properties, coalescence and film formation. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 268, p.330-340, 2003.



- [97] BLACKLEY, D. C., **Polymer Latices- Fundamental principles v.1**, Springer, 1997.
- [98] RIPPEL, M. M., Caracterização microestrutural de filmes e látex de Borracha Natural, **Tese de Doutorado**, Unicamp, 2005.
- [99] IBGE Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística - Cometários. Disponível em: <http://www.ibge.gov.br/home/estatistica/economia/pevs/2006/comentario.pdf> . (último acesso em 18/01/2011).
- [100] RIPPEL, M. M., GALEMBECK, F., Nanostructures and adhesion in natural rubber: new era for a classic. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 20, p.1024-1030, 2009.
- [101] RIPPEL, M. M., BRAGANÇA, F. D. C., Borracha natural e nanocompósitos com argila. **Química Nova**, v. 32, p.818-826, 2009.
- [102] GROSSIORD, N., LOOS, J., KONING, C. E., Strategies for dispersing carbon nanotubes in highly viscous polymers. **Journal of Materials Chemistry**, v. 15, p.2349-2352, 2005.
- [103] ANAND K., A., JOSE T., S., ALEX, R., JOSEPH, R., Natural Rubber-Carbon Nanotube Composites through Latex Compounding. **International Journal of Polymeric Materials**, v. 59, p.33 - 44, 2010.
- [104] PENG, Z., FENG, C., LUO, Y., LI, Y., KONG, L. X., Self-assembled natural rubber/multi-walled carbon nanotube composites using latex compounding techniques. **Carbon**, v. In Press, Accepted Manuscript,
- [105] VARGHESE, S., KARGER-KOCSIS, J., Natural rubber-based nanocomposites by latex compounding with layered silicates. **Polymer**, v. 44, p.4921-4927, 2003.
- [106] YU, J., LU, K., SOURTY, E., GROSSIORD, N., KONING, C. E., LOOS, J., Characterization of conductive multiwall carbon nanotube/polystyrene composites prepared by latex technology. **Carbon**, v. 45, p.2897-2903, 2007.
- [107] GRUNLAN, J., MEHRABI, A., BANNON, M., BAHR, J., Water-Based Single-Walled-Nanotube-Filled Polymer Composite with an Exceptionally Low Percolation Threshold. **Advanced Materials**, v. 16, p.150-153, 2004.

- [108] MASENELLI-VARLOT, K., CHAZEAU, L., GAUTHIER, C., BOGNER, A., CAVAILLÉ, J. Y., The relationship between the electrical and mechanical properties of polymer-nanotube nanocomposites and their microstructure. **Composites Science and Technology**, v. 69, p.1533-1539, 2009.
- [109] DUFRESNE, A., PAILLET, M., PUTAUX, J. L., CANET, R., CARMONA, F., DELHAES, P., CUI, S., Processing and characterization of carbon nanotube/poly(styrene-co-butyl acrylate) nanocomposites. **Journal of Materials Science**, v. 37, p.3915-3923, 2002.
- [110] SCHNITZLER, M. C., OLIVEIRA, M. M., UGARTE, D., ZARBIN, A. J. G., One-step route to iron oxide-filled carbon nanotubes and bucky-onions based on the pyrolysis of organometallic precursors. **Chemical Physics Letters**, v. 381, p.541-548, 2003.
- [111] SCHNITZLER, M. C., Síntese e caracterização de nanotubos de carbono utilizando precursores organometálicos, Tese de doutorado - UFPR, 2005.
- [112] LINIARES, E. M., Caracterização microestrutural de filmes de blendas de látex, Dissertação de mestrado- UNICAMP , 2009.
- [113] SOUZA, C. A. S., **Filmes compósitos de fosfato de alumínio e látex:morfologia e propriedades óticas** . Tese de doutorado- Unicamp, 2009.
- [114] GIROTTTO, E. M., SANTOS, I. A., Medidas de resistividade elétrica DC em sólidos: como efetuálas corretamente. **Química Nova**, v. 25, p.639-647, 2002.
- [115] WALLING, C., Fenton's reagent revisited. **Accounts of Chemical Research**, v. 8, p.125-131, 1975.
- [116] SIDOROV, A. N., ET AL., Side-by-side comparison of Raman spectra of anchored and suspended carbon nanomaterials. **Nanotechnology**, v. 19, p.195708, 2008.
- [117] SOUZA FILHO, A. G. D., FAGAN, S. B., Funcionalização de nanotubos de Carbono. **Química Nova**, v. 30, p.1695-1703, 2007.
- [118] SAITO, R., ET AL., Double resonance Raman spectroscopy of single-wall carbon nanotubes. **New Journal of Physics**, v. 5, p.157, 2003.

- [119] SAITO, R., JORIO, A., SAMSONIDZE, G. G., DRESSELHAUS, G., DRESSELHAUS, M. S., Raman spectroscopy for probing chemical/physically induced phenomena in carbon nanotubes. **Nanotechnology**, v. 14, p.1130, 2003.
- [120] OSORIO, A. G., SILVEIRA, I. C. L., BUENO, V. L., BERGMANN, C. P., H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>/HNO<sub>3</sub>/HCl--Functionalization and its effect on dispersion of carbon nanotubes in aqueous media. **Applied Surface Science**, v. 255, p.2485-2489, 2008.
- [121] GROSSIORD, N., REGEV, O., LOOS, J., MEULDIJK, J., KONING, C. E., Time-Dependent Study of the Exfoliation Process of Carbon Nanotubes in Aqueous Dispersions by Using UV–Visible Spectroscopy. **Analytical Chemistry**, v. 77, p.5135-5139, 2005.
- [122] BYSTRZEJEWSKI, M., HUCZKO, A., LANGE, H., GEMMING, T., BÜCHNER, B., RÜMMELI, M. H., Dispersion and diameter separation of multi-wall carbon nanotubes in aqueous solutions. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 345, p.138-142, 2010.
- [123] ISLAM, M. F., ROJAS, E., BERGEY, D. M., JOHNSON, A. T., YODH, A. G., High Weight Fraction Surfactant Solubilization of Single-Wall Carbon Nanotubes in Water. **Nano Letters**, v. 3, p.269-273, 2003.
- [124] WANG, H., Dispersing carbon nanotubes using surfactants. **Current Opinion in Colloid & Interface Science**, v. 14, p.364-371, 2009.
- [125] ZHU, J., YUDASAKA, M., ZHANG, M., IJIMA, S., Dispersing Carbon Nanotubes in Water: A Noncovalent and Nonorganic Way. **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 108, p.11317-11320, 2004.
- [126] SALZMANN, C. G., CHU, B. T. T., TOBIAS, G., LLEWELLYN, S. A., GREEN, M. L. H., Quantitative assessment of carbon nanotube dispersions by Raman spectroscopy. **Carbon**, v. 45, p.907-912, 2007.
- [127] PÖTSCHKE, P., BHATTACHARYYA, A. R., JANKE, A., Melt mixing of polycarbonate with multiwalled carbon nanotubes: microscopic studies on the state of dispersion. **European Polymer Journal**, v. 40, p.137-148, 2004.

- [128] AUSMAN, K. D., PINER, R., LOURIE, O., RUOFF, R. S., KOROBOK, M., Organic Solvent Dispersions of Single-Walled Carbon Nanotubes: Toward Solutions of Pristine Nanotubes. **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 104, p.8911-8915, 2000.
- [129] HERSAM, M. C., Progress towards monodisperse single-walled carbon nanotubes. **Nat Nano**, v. 3, p.387-394, 2008.
- [130] LI, Z. F., ET AL., The quantitative characterization of the concentration and dispersion of multi-walled carbon nanotubes in suspension by spectrophotometry. **Nanotechnology**, v. 17, p.3692, 2006.
- [131] SAITO, R., FUJITA, M., DRESSELHAUS, G., DRESSELHAUS, M. S., Electronic structure of graphene tubules based on  $C_{60}$ . **Physical Review B**, v. 46, p.1804, 1992.
- [132] HENLEY, S. J., HATTON, R. A., CHEN, G. Y., GAO, C., ZENG, H., KROTO, H. W., SILVA, S. R. P., Enhancement of Polymer Luminescence by Excitation-Energy Transfer from Multi-Walled Carbon Nanotubes. **Small**, v. 3, p.1927-1933, 2007.
- [133] RAUSCH, J., ZHUANG, R.-C., MÄDER, E., Surfactant assisted dispersion of functionalized multi-walled carbon nanotubes in aqueous media. **Composites Part A: Applied Science and Manufacturing**, v. 41, p.1038-1046, 2010.
- [134] VIGOLO, B., PÉNICAUD, A., COULON, C., SAUDER, C., PAILLER, R., JOURNET, C., BERNIER, P., POULIN, P., Macroscopic Fibers and Ribbons of Oriented Carbon Nanotubes. **Science**, v. 290, p.1331-1334, 2000.
- [135] COSTA, C. A. R., RIPPEL, M. M., GALEMBECK, F., Heterogeneidade da Capacidade Dissipativa e do Módulo de Young em Superfícies Poliméricas: Contraste de Fase em AFM com Contato Periódico. **Polímeros**, v. 12, p.188-192, 2002.
- [136] KESLAREK, A. J., Influência da variação dos agentes emulsionantes na heterogeneidade de filmes de látex - Tese de doutorado. Unicamp, 2002.
- [137] MALLEGOL, J. G., J.-P. DUPONT, O. JEYNES, C. MCDONALD, P. J. KEDDIE, J. L., Origins and effects of a surfactant excess near the surface of waterborne acrylic pressure-sensitive adhesives. **American Chemical Society**, v. 18, p.10, 2002.

- [138] CORNELL, S. W., KOENIG, J. L., Raman Spectra of Polyisoprene Rubbers. **Macromolecules**, v. 2, p.546-549, 1969.
- [139] SANDLER, J. K. W., PEGEL, S., CADEK, M., GOJNY, F., VAN ES, M., LOHMAR, J., BLAU, W. J., SCHULTE, K., WINDLE, A. H., SHAFFER, M. S. P., A comparative study of melt spun polyamide-12 fibres reinforced with carbon nanotubes and nanofibres. **Polymer**, v. 45, p.2001-2015, 2004.
- [140] BOKOBZA, L., RAHMANI, M., BELIN, C., BRUNEEL, J. L., EL BOUNIA, N. E., Blends of carbon blacks and multiwall carbon nanotubes as reinforcing fillers for hydrocarbon rubbers. **Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics**, v. 46, p.1939-1951, 2008.
- [141] GELLING, I. R., LOADMAN, M. J., SIDEK, B. D., Pyrolysis of polyisoprenes. I. Differentiation between natural and synthetic cis-1,4-polyisoprenes. **Journal of Polymer Science: Polymer Chemistry Edition**, v. 17, p.1383-1392, 1979.
- [142] LI, S.-D., YU, H.-P., PENG, Z., ZHU, C.-S., LI, P.-S., Study on thermal degradation of sol and gel of natural rubber. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 75, p.1339-1344, 2000.
- [143] MENON, A. R. R., PILLAI, C. K. S., NANDO, G. B., Thermal degradation characteristics of natural rubber vulcanizates modified with phosphorylated cashew nut shell liquid. **Polymer Degradation and Stability**, v. 52, p.265-271, 1996.
- [144] LEE, L.-H., STACY, C. L., ENGEL, R. G., Mechanisms of oxidative degradation. I. Oxidation of synthetic rubbers catalyzed by metallic ions. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 10, p.1699-1715, 1966.
- [145] BHATTACHARYYA, S., SINTUREL, C., BAHLOUL, O., SABOUNGI, M.-L., THOMAS, S., SALVETAT, J.-P., Improving reinforcement of natural rubber by networking of activated carbon nanotubes. **Carbon**, v. 46, p.1037-1045, 2008.
- [146] BRANDUP, J., IMMERGUT, E. H., **Polymer Handbook, 2ed.** , John Wiley & Sons , 2002.

- [147] VALADARES, L. F., Nanocompósitos de borracha natural e argila: preparação a partir de látex, **Dissertação de Mestrado**, Departamento de físico-química, 2005.
- [148] FAKHRU'L-RAZI, A., ATIEH, M. A., GIRUN, N., CHUAH, T. G., EL-SADIG, M., BIAK, D. R. A., Effect of multi-wall carbon nanotubes on the mechanical properties of natural rubber. **Composite Structures**, v. 75, p.496-500, 2006.
- [149] BIGG, D. M., Mechanical properties of particulate filled polymers. **Polymer Composites**, v. 8, p.115-122, 1987.
- [150] NIELSEN, L. E., **Mechanical properties of polymers and composites.**, Marcel Dekker, Inc. 1974.
- [151] LI, N., HUANG, Y., DU, F., HE, X., LIN, X., GAO, H., MA, Y., LI, F., CHEN, Y., EKLUND, P. C., Electromagnetic Interference (EMI) Shielding of Single-Walled Carbon Nanotube Epoxy Composites. **Nano Letters**, v. 6, p.1141-1145, 2006.
- [152] JOU, W.-S., CHENG, H.-Z., HSU, C.-F., The electromagnetic shielding effectiveness of carbon nanotubes polymer composites. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 434-435, p.641-645, 2007.
- [153] AITHAL, U. S., AMINABHAVI, T. M., Measurement of diffusivity of organic liquids through polymer membranes: A simple and inexpensive laboratory experiment. **Journal of Chemical Education**, v. 67, p.82-null, 1990.
- [154] BOKOBZA, L., KOLODZIEJ, M., On the use of carbon nanotubes as reinforcing fillers for elastomeric materials. **Polymer International**, v. 55, p.1090-1098, 2006.
- [155] BROZA, G., PISZCZEK, K., SCHULTE, K., STERZYNSKI, T., Nanocomposites of poly(vinyl chloride) with carbon nanotubes (CNT). **Composites Science and Technology**, v. 67, p.890-894, 2007.
- [156] STUART, B. H., Polymer crystallinity studied using Raman spectroscopy. **Vibrational Spectroscopy**, v. 10, p.79-87, 1996.
- [157] PERUZZO, P. J., ANBINDER, P. S., PARDINI, O. R., COSTA, C. A., LEITE, C. A., GALEMBECK, F., AMALVY, J. I., Polyurethane/acrylate hybrids: Effects of the

acrylic content and thermal treatment on the polymer properties. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 116, p.2694-2705, 2010.

[158] SHIN, B., BAE, W., LEE, H., KIM, H. 2004. Synthesis and characterization of poly(styrene-co-butyl acrylate) and poly(styrene-co-butyl methacrylate) in supercritical carbon dioxide. Pp. 381-384 in Sang-Eon Park, J.-S. C. & Kyu-Wan, L. (eds.). *Studies in Surface Science and Catalysis*. Elsevier.

[159] GREESH, N., HARTMANN, P. C., SANDERSON, R. D., Preparation of Polystyrene/Clay Nanocomposites by Free-Radical Polymerization in Dispersion. **Macromolecular Materials and Engineering**, v. 294, p.787-794, 2009.

[160] SHAMIR, D., SIEGMANN, A., NARKIS, M., Vibration damping and electrical conductivity of styrene-butyl acrylate random copolymers filled with carbon black. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 115, p.1922-1928, 2010.

[161] CHANG, J., HO, A., CHIN, W.-K., Behaviors of the positive temperature coefficient of resistance of poly(styrene-co-n-butylacrylate) filled with Ni-plated core-shell polymeric particles. **Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics**, v. 45, p.322-329, 2007.

[162] LI, Y., SHIMIZU, H., Toward a Stretchable, Elastic, and Electrically Conductive Nanocomposite: Morphology and Properties of Poly[styrene-b-(ethylene-co-butylene)-b-styrene]/Multiwalled Carbon Nanotube Composites Fabricated by High-Shear Processing. **Macromolecules**, v. 42, p.2587-2593, 2009.